

EUROPEAN ATOMIC ENERGY COMMUNITY - EURATOM

PRACTICAL ASPECTS OF ACTIVATION  
ANALYSIS WITH CHARGED PARTICLES



STANFORD  
Lège, Belgium, September 21-23, 1967















EUROPEAN ATOMIC ENERGY COMMUNITY - EURATOM

PROCEEDINGS OF THE 2<sup>nd</sup> CONFERENCE ON  
PRACTICAL ASPECTS OF ACTIVATION ANALYSIS  
WITH CHARGED PARTICLES

LIEGE (BELGIUM), SEPTEMBER 21-22, 1967

Edited by H.G. EBERT  
Directorate General for Research and Training  
Biology Division



Published by the European Communities  
Brussels, March 1968

EUR 3896 d-f-e



This conference was organized by  
Prof. J. Govaerts, University of Liège (Belgium)  
and

Dr. H.G. Ebert, European Communities (EURATOM), Brussels  
in collaboration with  
Prof. Ph. Albert, Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique,  
C.N.R.S., Vitry (France).

The Editor wishes to express his sincere thanks to  
Dr. M. Cuypers and his collaborators for reading the proofs.

#### LEGAL NOTICE

The Commission of the European  
Communities and its departments  
are not responsible for the use which  
could be made of the following  
information.

**EUR 3896 d-f-e**

Price : FB 500,-	DM 40,-	FF 50,-	Lit. 6 240	Fl. 36,—	\$ 10,—
------------------	---------	---------	------------	----------	---------

INHALTSVERZEICHNIS

TABLE DES MATIERES

TABLE OF CONTENTS

## O p e n i n g   o f   t h e   C o n g r e s s

Ph. ALBERT	Sur les domaines respectifs de l'analyse par activation dans les particules chargées, les photons et les neutrons. Problèmes technologiques à résoudre.	3
------------	---	---

### S e s s i o n   I

Chairman : Mr. ALBERT

E. RICCI and R.L. HAHN	Present status of the $^3\text{He}$ -activation analysis program at ORNL.	15
P. KUIN	The determination of nitrogen and boron in siliconcarbide by means of proton activation analysis	31
E. SCHUSTER und K. WOHLLEBEN	Zerstörungsfreie Bestimmung von Kohlenstoff in Silicium über die Reaktion $^{12}\text{C}(\text{d},\text{n})^{13}\text{N}$ .	45
M. PEISACH	Analytical use of prompt neutrons produced by pulses of charged particles.	65

### S e s s i o n   II

Chairman : Mr. RICCI

E. SCHUSTER und K. WOHLLEBEN	Aktivierungsanalytische Bestimmung von Aluminium mit der Reaktion $^{27}\text{Al}(\text{d},\text{p})^{28}\text{Al}$ für Deuteronen von 0,6 bis 3,2 MeV	103
Ch. ENGELMANN et D.Y. JEROME	Application de l'isométrie nucléaire au dosage non destructif de certains éléments par activation dans les photons de 4 à 8 MeV.	119
P.E. WILKNISS and V.J. LINNENBOOM	Use of the Naval Research Laboratory 60 MeV Linac for photon activation analysis with particular reference to the determination of fluorine in sea water.	147
A. OWLYA, R. ABDEYAZDAN et Ph. ALBERT	Sur l'étude des possibilités d'analyse de terres rares par irradiation dans le photons $\gamma$ de haute energie.	161
P. MEYERS	Non destructive activation analysis with protons, deuterons and $\gamma$ photons	195



### S e s s i o n   I I I

Chairman : Mr. ENGELMANN

J.F. LAMB, D.M. LEE and  
S.S. MARKOWITZ

Simultaneous determination of  $O^{18}$   
and  $O^{16}$  isotopes by  $He^3$  activation  
analysis

225

D.M. HOLM, W.L. BRISCOE,  
J.L. PARKER, W.M. SANDERS  
and S.H. PARKER

The determination of oxygen and  
carbon in germanium by  $^3He$   
activation

239

G. REVEL et  
Ph. ALBERT

Sur l'étude des possibilités de  
dosage de l'oxygène dans le  
zirconium, le molybdène, le  
hafnium et le tungstène par ir-  
radiation dans les particules  
hélium 3 et 4

261

### S e s s i o n   I V

Chairman : Mr. MARKOWITZ

J.N. BARANDON, J.L. DEBRUN  
et Ph. ALBERT

Dosage de faibles teneurs  
d'oxygène dans le fer, le nickel  
et le chrome par activation dans  
les particules alpha

277

J.J.M. de GOEIJ and  
J.P.W. HOUTMAN

Some aspects of the oxygen determi-  
nation by the  $^{16}O(t,n)^{16}F$  reaction

293

Ch. ENGELMANN, B. FRITZ,  
J. GOSSET, P. GRAEFF et  
M. LOEUILLET

Sur la détermination de faibles  
quantités d'oxygène et de carbone  
par activation dans les photons  $\gamma$   
et les particules  $\alpha$

319

S e s s i o n V

Chairman : Mr. GOVAERTS

M.J. LACROIX, M.D. TRAN et J. TOUSSET	Tracé de la fonction d'excitation de la réaction $^{16}\text{O}(\text{d},\text{n})^{17}\text{F}$ jusqu'à 27 MeV et discussion de son utilisation du dosage de l'oxygène	351
M. CUYPERS, L. QUAGLIA, G. ROBAYE, P. DUMONT et J.N. BARRANDON	Recherche sur la réaction $\text{O}^{16}(\text{d},\text{p})$ produite sur des couches minces d'oxygène à la surface des métaux	371
T.B. PIERCE	The examination of surfaces by scanning with charges particles	389
Ch. ENGELMANN, P. GRAEFF et C. RE	Appareillages utilisés pour l'ir- radiation d'échantillons métal- lurgiques à l'accélérateur linéai- re et aux deux cyclotrons de Saclay	403
A.A. FLEISCHER, C.O. HENDRY, C.G. SMITH, J.L. TOM and D.K. WELLS	From planning to reality - The design goals and actual operation of a compact, isochronous cyclotron	435
J. GOVAERTS	Conclusions	453

L i s t o f P a r t i c i p a n t s

O U V E R T U R E D E L A S E A N C E

D U 21 S E P T E M B R E 1967

Ph. A L B E R T

En ouvrant cette conférence sur "Les Aspects Pratiques de l'Analyse par Activation dans les Particules Chargées et les Photons  $\gamma$ ", je tiens à remercier, en votre nom, les organisateurs de cette réunion. Monsieur GODAR avait pris l'initiative de la première réunion de 1965 à Grenoble et c'est lui qui a mis en route cette seconde conférence. Monsieur EBERT qui s'est trouvé en charge de préparer cette réunion de Liège après le départ de Monsieur GODAR a certainement eu un travail énorme à accomplir et nous lui devons une grande reconnaissance.

Nous avons à remercier très sincèrement Monsieur le Doyen WINAND, Monsieur le Professeur J. GOVAERTS et toute l'équipe des chercheurs de leurs laboratoires qui se sont dépensés sans compter pour nous accueillir à Liège dans ce Palais des Congrès de façon si sympathique dans ces conditions de travail excellentes.





SUR LES DOMAINES RESPECTIFS DE L'ANALYSE PAR ACTIVATION DANS LES PARTICULES  
CHARGEES, LES PHOTONS  $\gamma$  ET LES NEUTRONS  
PROBLEMES TECHNIQUES A RESOUDRE

Ph. ALBERT

Laboratoire d'Analyse par Activation du C.E.C.M.-VITRY/SEINE du C.N.R.S.(FRANCE)

---

Cet exposé d'introduction a pour but de susciter la discussion sur les objectifs que doivent chercher à atteindre les différentes méthodes d'analyse par activation dont l'étude constitue le sujet de la Conférence actuelle et de celle qui vient de se tenir le 18 et le 19 Septembre.

Une large part sera faite à la discussion des problèmes posés par l'irradiation des échantillons et l'étalonnage des dosages.

En manière d'introduction nous rappellerons quelques résultats d'expériences anciennes qui illustreront les idées qui seront avancées.

---

## Introduction

En manière d'introduction, je ferai le rapprochement suivant qui montre bien les développements réalisés depuis 1965 par ces nouvelles techniques d'analyse qui nous intéressent si vivement.

En 1965, à Grenoble il y a eu 8 exposés dont 3 seulement concernaient directement des analyses. Les discussions avaient été très intéressantes et j'espère qu'il en sera de même au cours de cette conférence.

En 1967, à Liège le programme compte 20 exposés dont probablement une douzaine concernant des descriptions de dosages.

Cet exposé d'introduction a pour but de susciter, pendant ces deux journées, la discussion sur les objectifs que doivent chercher à atteindre les différentes méthodes d'analyse par activation, dont l'étude constitue le sujet de la Conférence actuelle et de celle qui vient de se tenir le 18 et le 19 Septembre.

Une large part sera faite à la discussion des problèmes posés par l'irradiation des échantillons et l'étalonnage des dosages.

En manière d'introduction nous rappellerons quelques résultats d'expériences anciennes qui illustreront les idées qui seront avancées.

## I - DOMAINES D'APPLICATION DES DIFFERENTES METHODES D'ANALYSE PAR ACTIVATION

Je crois que si nous voulons voir ces nouvelles techniques se développer rapidement en dépit des puissants moyens qu'elles exigent, il nous faut montrer leur utilité.

Or celle-ci ne sera démontrée que par des exemples de dosages qui sont impossibles ou incertains par d'autres méthodes. C'est pourquoi il faut bien rechercher les exemples les meilleurs pour effectuer cette démonstration et pour cela bien délimiter les domaine respectifs des différentes méthodes d'analyse par activation. Je crois que nous aurons l'occasion d'en discuter pendant ces deux jours et je voudrais seulement rappeler ici quelques idées et souvenirs à ce sujet.



#### A) Domaine des analyses par irradiation dans les neutrons

Pour l'analyse par irradiation dans les neutrons thermiques il faut plutôt mentionner les problèmes qu'elle ne permet pas de résoudre tant son domaine est vaste. Nous noterons d'abord les éléments dont le dosage est impossible aux très faibles concentrations comme l'oxygène, l'azote et le carbone puis ceux dont le dosage est très difficile ou ne peut être réalisé que par des artifices comme le bore et enfin ceux dont le dosage peut être impossible dans certaines matrices comme celui du nickel dans le cuivre.

Dans un certain nombre de cas, l'emploi des neutrons rapides de réacteur ou des générateurs à cible de tritium (ou de deutérium.....) peut être intéressant. C'est ainsi que le dosage de l'oxygène et d'autres éléments à des concentrations moyennes (10 à 100 ou même 1000 pp) et à des fortes concentrations peut connaître un grand développement car ils pourront être effectués sur place au laboratoire ou mieux en usine grâce aux générateurs à cibles tritiées ou deuterées. Ces dosages seront rapides et ce sera un avantage essentiel.

Cependant, si on prend comme exemple de discussion le dosage de l'oxygène nous pouvons montrer ses avantages et ses limites.

##### a) avantages

C'est un dosage rapide car  $^{16}\text{N}$  a une période de 7,35 secondes.

C'est un dosage plus représentatif de la concentration moyenne dans la masse des échantillons ou des prélèvements car il peut s'effectuer sur de gros échantillons (10 g à 30 g).

C'est un dosage économique si le nombre de déterminations nécessaire est élevé car on peut en effectuer beaucoup dans une journée.

##### b) limites d'application

Il est impossible de décaper convenablement la surface des échantillons en raison de la période très courte de  $^{16}\text{N}$  sans une perte importante de sensibilité.

Il est impossible de réaliser l'identification de  $^{16}\text{N}$  en utilisant simultanément, les propriétés chimiques de l'isotope, sa période de décroissance et l'énergie caractéristique de ses photons  $\gamma$ .

Donc cette méthode trouvera sa limite au niveau des contaminations superficielles.

Plusieurs fois déjà les dosages par irradiation dans les neutrons de 14 MeV ont annoncé des teneurs en oxygène dans l'aluminium de l'ordre de 10 à 20 ppm. Celles-ci sont d'après les dosages par irradiation dans les particules chargées de l'ordre de 0,5 à 2 ppm pour la même pureté de métal. Pour les échantillons utilisés (surface-volume) et une pellicule d'alumine de  $40 \text{ \AA}$ , on devrait s'attendre à une teneur apparente (en raison du  $\text{Al}_2\text{O}_3$  superficiel) de l'ordre de 1 à 2 ppm.

Pour les autres métaux sans oxyde superficiel la teneur apparente en oxygène devrait être de l'ordre de 0,1 à 0,5 ppm.

B) Domaine des analyses par irradiation dans les particules chargées et les photons  $\gamma$ .

On voit donc que le domaine d'application immédiat de ces méthodes sera essentiellement celui des teneurs plus petites que les valeurs que nous venons de citer. Il sera en fait limité aux teneurs les plus faibles qui peuvent être dosées par les irradiations en neutrons thermiques ou rapides et je crois que chaque problème pratique devra être considéré séparément.

Distinguons par exemple le cas de l'oxygène, du carbone et de l'azote et celui des autres éléments.

a) dosages d'oxygène, de carbone et d'azote

Ceux-ci sont très difficiles par les méthodes classiques et les résultats probablement illusoires dans le domaine des concentrations de l'ordre du ppm ( $10^{-6}$ ) et inférieures à cette valeur. Les neutrons rapides, nous venons de le montrer, par des exemples, ne permettent pas non plus d'effectuer avec certitude ces dosages.

Donc ces dosages doivent bien être envisagés par ces méthodes nouvelles.

b) Dosages d'autres éléments

D'autres éléments sont difficilement dosés par les irradiations dans les neutrons. Certains dosages particuliers sont par ailleurs impossibles ou de trop faible sensibilité. Nous citerons par exemple le dosage du nickel dans le cuivre, celui du fer aux très faibles teneurs, du bore .....

Par contre, il est possible de trouver des réactions nucléaires qui permettent un dosage spécifique et beaucoup plus sensible de ces éléments. Ainsi nous avons pu montrer qu'il est possible de doser avec une très grande sensibilité le titane et le fer dans l'aluminium par des réactions (p,n).

Messieurs GILL, ENGELMANN, KUIN et ROMMEL ont montré qu'il est possible de doser le bore et l'azote avec une très grande sensibilité par irradiation dans les protons et les deuteron.

c) choix entre les méthodes d'irradiation en particules chargées et photons ✓

Si nous discutons des avantages respectifs de l'emploi des particules chargées ou des photons ✓ nous devons nous placer à deux points de vue, celui des objectifs scientifiques à atteindre et celui du prix des dosages.

- Intérêt scientifique.

- L'irradiation dans les photons ✓ permet le dosage de l'oxygène par  $^{15}\text{O}$  (T = 2,1 mn), de l'azote par  $^{13}\text{N}$  (T = 10 mn) et celui du carbone par  $^{11}\text{C}$  (T = 20 mn). Ces deux derniers isotopes sont très intéressants car leurs périodes sont assez longues et on peut penser que les réactions qui les produisent sont sélectives si l'énergie des photons n'est pas trop élevée (25 à 30 MeV). Par contre, l'isotope  $^{15}\text{O}$  a une période assez courte et la séparation chimique pourra entraîner dans certains cas des diminutions de sensibilité.

- L'irradiation dans les particules chargées permet en général le dosage par  $^{18}\text{F}$  (T = 110 mn). Cet isotope a une période beaucoup plus favorable pour les études par autoradiographie ou par décapages de tranches successives en vue de déterminer la distribution de l'oxygène dans les échantillons. Sa période est assez longue pour permettre d'effectuer des décapages contrôlés avec soin et des séparations chimiques très complètes, même dans des cas difficiles.

Cet isotope peut être produit par irradiation de l'oxygène selon 5 réactions différentes par les protons, les  $\alpha$ , les  $^3\text{He}$ , les deuteron et les tritons. On peut donc choisir parmi toutes ces réactions celle qui convient le mieux au problèmes à résoudre et éventuellement faire le dosage

par deux ou plusieurs réactions différentes.

L'azote et le carbone peuvent aussi être dosés par des réactions nucléaires produites par les deutons, les protons et les hélions  $^3$ .

Il faut noter que si l'étalonnage des dosages en particules chargées est plus difficile les sections efficaces des réactions sont plus grandes que celles des réactions dans les photons et ces irradiations conduisent plus facilement à des microdosages.

- Prix des dosages.

- Les petits cyclotrons seront évidemment moins coûteux que le modèle d'accélérateur linéaire nécessaire pour doser l'oxygène, le carbone et l'azote avec grande sensibilité.

Cependant pour disposer des moyens nécessaires pour effectuer toutes les irradiations en particules chargées qui sont utiles en analyse par activation il faut un cyclotron d'un prix déjà élevé car ses caractéristiques doivent être les suivantes:

- protons de 5 MeV à 25 MeV
- deuteron de 5 MeV à 15-20 MeV
- hélions  $^3$  de 5 MeV à 20 MeV
- hélions  $^4$  de 10 MeV à 45 MeV

## II - CONDITIONS D'IRRADIATION DES ECHANTILLONS

En introduction à ce problème je rappellerai les expériences de Madame I. JOLIOT CURIE, A. KOHN et J. DOUMERE de 1952 (1) et 1955 (2). Ils s'agissait de l'étude des possibilités de dosage du carbone dans les aciers par irradiation dans les deutons au cyclotron du Collège de FRANCE selon la réaction  $^{12}_6\text{C} (d,n) ^{13}_6\text{C}^*$ .

Afin de ne pas produire de réactions gênantes sur le fer l'échantillon était irradié dans le faisceau de deutons à l'extérieur de la boîte à vide du cyclotron. L'énergie des deutons (6,7 MeV au maximum) était réduite par leur ralentissement dans l'air traversé. A 18,5 cm de la fenêtre du cyclotron ( $E_d \approx 3$  MeV) les seules périodes identifiées étaient 1,9 mn; 10,2 mn ; et environ 100 à 200 mn.

Pour des irradiations dans des atmosphères différentes (azote ou argon) les périodes trouvées étaient différentes. Ainsi quand l'échantillon de fer était irradié dans l'azote, l'activité de période 2,1 minutes attribuée à  $^{15}\text{O}$  (produit par la réaction  $^{14}\text{N} (d,n) ^{15}\text{O}$ ) était très intense. Après irradiation dans l'argon une forte activité de période 2 h attribuée à  $^{41}\text{A}$  ( produit par  $^{40}\text{A} (d,p) ^{41}\text{A}$ ) était observée.

Les chercheurs en ont conclu qu'il était impossible de doser le carbone dans le fer après irradiation à faible énergie dans l'air.

Ces expériences montrent bien qu'il est nécessaire d'irradier sous vide et surtout si l'on veut doser de très faibles concentrations d'éléments comme l'oxygène, le carbone, l'azote, de décaper les échantillons après l'irradiation de façon à éliminer tous les atomes radioactifs introduits dans les premières couches de l'échantillon par l'énergie de recul de la réaction nucléaire et aussi par recul élastique sous le choc des particules incidentes.

L'expérience montre que ce phénomène est plus important pour le dosage que l'évaporation d'atomes de la cible par les chocs avec les particules incidentes (sputtering).

Si le vide autour de l'échantillon est insuffisant et si l'intensité du faisceau est assez élevée pour échauffer l'échantillon malgré son refroidissement par un courant d'eau on peut craindre une oxydation véritable de l'échantillon.

Les expériences de TOUSSET et D'ENGELMANN sur le silicium (voir Rf. ENGELMANN) montrent bien que la concentration apparente en oxygène diminue rapidement dans une tranche de 10 à 15 microns pour des irradiations en  $\alpha$  ou en  $^3\text{He}$ .

En résumé, il résulte des essais déjà effectués qu'il est nécessaire:

- 1/ d'irradier sous très bon vide (surtout pour le dosage d'oxygène, de carbone et d'azote)

- 2/ de décaper assez profondément (15  $\mu$ ) les échantillons après l'irradiation.

- 3/ de refroidir énergiquement les échantillons pour éviter leur pollution par réaction à chaud avec le gaz et peut être aussi pour réduire la diffusion possible des atomes pendant l'irradiation. Un moyen efficace

de diminuer l'importance des élévations de température des échantillons est de bien étaler un faisceau d'intensité uniforme sur l'échantillon.

### III - METHODES D'ETALONNAGE EN ANALYSE DANS LES PARTICULES CHARGÉES

#### 1°) Cible tournante -

Au cours de leurs irradiations pour analyses les premiers chercheurs ont comparé en général l'activité de l'impureté de l'échantillon inconnu à celle d'un étalon de concentration connue en élément à doser (1), (2). Le principal problème qui se posait était celui d'irradier dans les mêmes conditions l'échantillon et l'étalon dans un faisceau de dimension réduites (quelques  $\text{cm}^2$ ) dans le cas d'une irradiation à l'intérieur de la chambre d'accélération (sous vide). De plus, le faisceau intérieur n'était pas d'intensité égale dans toute sa section.

C'est en partie pour éviter ces difficultés que I. JOLIOT CURIE et A. KOHN ont irradié leurs échantillons en faisceau sorti qui était étalé par le champ de fuite de l'aimant et la diffusion des particules par l'air interposé avant la cible. De plus, il leur était alors facile d'utiliser un support de cible tournant.

#### 2°) Etalon interne -

Pour avoir sur nos échantillons une intensité maximale de faisceau et éviter la pollution de nos échantillons pendant l'irradiation nous avons été conduits dans nos expériences avec P. SUE et G. CHAUDRON (3) à irradier nos échantillons à l'intérieur de la chambre d'accélération en faisceau extrait non sorti et donc sous vide.

L'échantillon recevait tout le faisceau (5 mm x 12 à 15 cm). Cependant, l'intensité et l'énergie des deutons utilisés par exemple pour le dosage du carbone dans le fer de très haute pureté par la réaction  $^{12}\text{C} (d,n) ^{13}\text{N}$  n'étaient pas constante sur toute la section du faisceau.

C'est pourquoi nous avons utilisé un étalonnage par étalon interne. Dans des irradiations préliminaires d'étalons de fer carburés à 130 ppm, 250 ppm, 274 ppm, 550 ppm, 1200 ppm et 2000 ppm de carbone (dosages par les méthodes classiques dans leur domaine de validité certaine) nous avons

comparé les activités de cobalt 55 et d'azote 13 pour chaque teneur en carbone (3).

Le cobalt 55 est produit par l'irradiation du fer :  $^{54}\text{Fe} (d,n) ^{55}\text{Co}^*$ . Nous avons pu tracer une courbe d'étalonnage en portant en abscisses la valeur du rapport  $\text{Activité } ^{13}\text{N} \text{ à } (t_0 + 30 \text{ mn}) / \text{Activité du } ^{55}\text{Co} \text{ à } (t_0 + 24 \text{ h})$

Tous les points obtenus se sont placés sur une droite passant par l'origine.

Dans les premiers dosages effectués avec cette méthode d'étalonnage nous avons constaté qu'il était nécessaire de décaper les échantillons après l'irradiation même si celle-ci est réalisée sous vide (deutons de 6,6 MeV).

Nous avons alors étudié l'influence de la profondeur de ce décapage sur le résultat du dosage de carbone dans la masse du fer selon l'étalonnage que nous avons établi. Pour cela nous avons utilisé une qualité de **fer** carburé bien homogène, bien dosé par une méthode classique et a teneur assez élevée (274 ppm) (4). Le tableau suivant montre les résultats de ces essais :

masse de métal dissoute par décapage	Epaisseur de métal éliminée par décapage en microns	% d'activité de $^{55}\text{Co}$ dans la solution de décapage	% activité de $^{55}\text{Co}$ de l'éprouvette décapée	Teneur en carbone trouvées en p p m
2,2 mg	0,35	3 à 4 %	97 à 96 %	245
45,2 mg	6,8	20 %	80 %	258
97,2 mg	16	53 %	47 %	280

On voit que les résultats obtenus sont satisfaisants puisque les écarts à la valeur classique sont respectivement de - 10 % - 6 % et + 2 % dans ces trois conditions très différentes de décapage. Donc en effectuant toujours un décapage du même ordre de grandeur on peut obtenir une bonne reproductibilité d'analyse. Il est évident que pour tenir compte dans ce mode d'étalonnage de la variation possible d'intensité du faisceau et de son centrage il faut rechercher comme

isotope étalon interne celui qui a une période voisine de celle du radioisotope utilisé pour le dosage.

Par la suite cette méthode d'étalonnage a été utilisée par GILL (5) pour ses expériences sur le dosage du bore dans le silicium.

### 3°) Courbe d'activation et étalon mince placé devant l'échantillon -

En 1954 Ch. ENGELMANN (6) a proposé d'étalonner des dosages (en particulier celui de l'oxygène) en plaçant devant l'échantillon une feuille mince d'étalon à composition définie (mica ou mylar par exemple pour l'oxygène et le carbone). Pour effectuer le calcul du dosage il traitait auparavant la courbe d'activation de l'impureté dans l'échantillon analysé pour les particules utilisées.

Je crois que cette méthode maintenant bien connue à l'avantage d'indiquer à l'avance quelle sera l'activité de l'impureté irradiée dans chaque tranche d'épaisseur de l'échantillon. On peut donc mieux choisir les conditions expérimentales précises les plus favorables à la réalisation d'une bonne analyse précise, précédée d'un décapage réalisé dans les meilleures conditions.

### 4°) Notion de section efficace moyenne -

Enfin, en 1965 E. RICCI a introduit (7) la notion de section efficace moyenne. Il propose de prendre directement les résultats des courbes d'excitation pour la réaction nucléaire utilisée dans le dosage et d'en déduire cette valeur. ( voir Rf. article E. RICCI )

Il aboutit finalement à définir en 1967 (7) pour chaque élément une sensibilité absolue de dosage indépendant de la nature du matériau analysé si celui-ci absorbe complètement l'énergie des particules chargées. Cette sensibilité absolue  $S/R$  est exprimée en (désintégrations/minute/ p p m) ( $\text{mg/cm}^2$ ) (microampères) : R est le parcours de la particule dans le matériau analysé ou l'étalon et S est la sensibilité exprimée en désint./mn/p p m/microAmp.

J. TOUSSET a discuté ces différentes méthodes d'étalonnages dans des articles (8) qui paraîtront prochainement.

En concluant cette revue préliminaire des problèmes dont nous allons discuter dans cette conférence, je voudrais cependant, exprimer mon opinion



sur l'intérêt qu'il y a actuellement d'utiliser la méthode de la courbe d'activation.

En effet, dans la période de mise au point de ces nouvelles méthodes d'analyse, je crois très prudent de contrôler très soigneusement toutes les étapes de chaque dosage. A ce point de vue, il est important de tracer chaque courbe d'activation pour :

1/ connaître exactement l'effet sur le dosage d'un décapage plus ou moins profond et la répartition exacte de l'impureté dans les tranches successives parallèles à la surface de l'échantillon.

2/ Tenir compte de la réalité si le faisceau utilisé n'est pas rigoureusement homogène en énergie ; c'est le cas des cyclotrons classiques à grande dispersion d'énergie entre les différents points du faisceau et celui des synchrocyclotrons pour les irradiations internes ( voir Rf. article J.N. BARRANDON, J.L. DEBRUN, Ph. ALBERT).

3/ identifier avec précision les possibilités d'erreurs qui peuvent s'introduire si deux impuretés donnent le même isotope. ( $^{19}\text{F}$  et  $^{16}\text{O}$   $^{18}\text{F}$  en  $\alpha$  et en  $^3\text{He}$  par exemple).

B I B L I O G R A P H I E

---

- 1 - I. CURIE  
J. Phys. Le Radium (1952), 13 - 33
- 2 - A. KOHN et J. DOUMERE  
J. Phys. Le Radium (1955), 16 - 649
- 3 - Ph. ALBERT, G. CHAUDRON, P. SUE  
Bull. Soc. Chim. Fr. (1953), 20 - C97
- 4 - Ph. ALBERT  
Annales de Chimie 13-1-827, (1956)
- 5 - R.A. GILL  
A E R E, C/R 2758, (1958)
- 6 - Ch. ENGELMANN  
C.R. Ac. Sc. 258 (1954) 4279
- 7 - E. RICCI, R.L. HAHN  
An. Chemistry 37, 742 (1965)  
et 39, 794 (1967)
- 8 - J. TOUSSET  
Communications personnelles  
Articles à paraître Bull. Soc. Chim. et J. de Physique

PRESENT STATUS OF THE  $^3\text{He}$ -ACTIVATION ANALYSIS PROGRAM AT ORNL\*

Enzo Ricci and R. L. Hahn  
Analytical Chemistry Division, Oak Ridge National Laboratory

ABSTRACT

Two stages of the program started in 1964 have been completed. During these studies it became clear that  $^3\text{He}$ -activation analysis has great potential because of its very high sensitivity for light elements. We have also determined a number of excitation functions and developed a simple mathematical treatment of charged-particle activation analysis. Unfortunately, a few problems of the method were uncovered as well, and our present work is being devoted to their solution. Analytical interference is particularly acute in  $^3\text{He}$ -activation analysis. The relative amount of interference is proportional to the ratio of the average cross section,  $\bar{\sigma}_i$ , of the interfering reaction to that of the desired one,  $\bar{\sigma}_s$ . Thus, use was made of the previously determined excitation functions, to obtain simple mathematical expressions of  $\bar{\sigma}$  vs.  $E$  (bombarding energy) for all previously studied reactions. Therefore, optimum  $E$  values which correspond to minimum interference can now be easily obtained. We feel that other important problems of  $^3\text{He}$ -activation, and in general of charged-particle activation, are contamination-free sample handling and sample damage due to high-intensity charged-particle irradiation (50-100  $\mu\text{amp}$ ). Our future work will be oriented toward the solution of these problems. Charged-particle activation analysis has such interesting possibilities that ORNL is considering the purchase of a small, high-intensity cyclotron to pursue research and development in this field.

---

\* Research sponsored by the U. S. Atomic Energy Commission under contract with the Union Carbide Corporation.

### Determination of Sensitivities and Excitation Functions

The ORNL  $^3\text{He}$ -activation analysis program started in 1963 with two main objectives; both were aimed at the acquisition of basic data, necessary to know the potentials and the drawbacks of the new method:

1. Determination of analytical sensitivities for a number of elements.
2. Determination of excitation functions for  $^3\text{He}$  reactions, necessary to predict analytical interferences.

These two stages have now been completed.<sup>(1-4)</sup> Figure 1 illustrates

(Figure 1)

some of the sensitivity results. It shows, in general, that sensitivities for 18 m.e.v.  $^3\text{He}$ -activation analysis are very good for low-Z elements (Z from 4 to 20). In fact, if a beam intensity of 100  $\mu\text{amp}$  is assumed, a good number of the detection limits are at the p.p.b. level. For example, one part per billion of the elements having the highest sensitivities (lowest detection limits), i.e., beryllium, boron, carbon, nitrogen, oxygen, fluorine and sulfur could produce count rates from 10 to more than 100 c.p.m. Even potassium, which

---

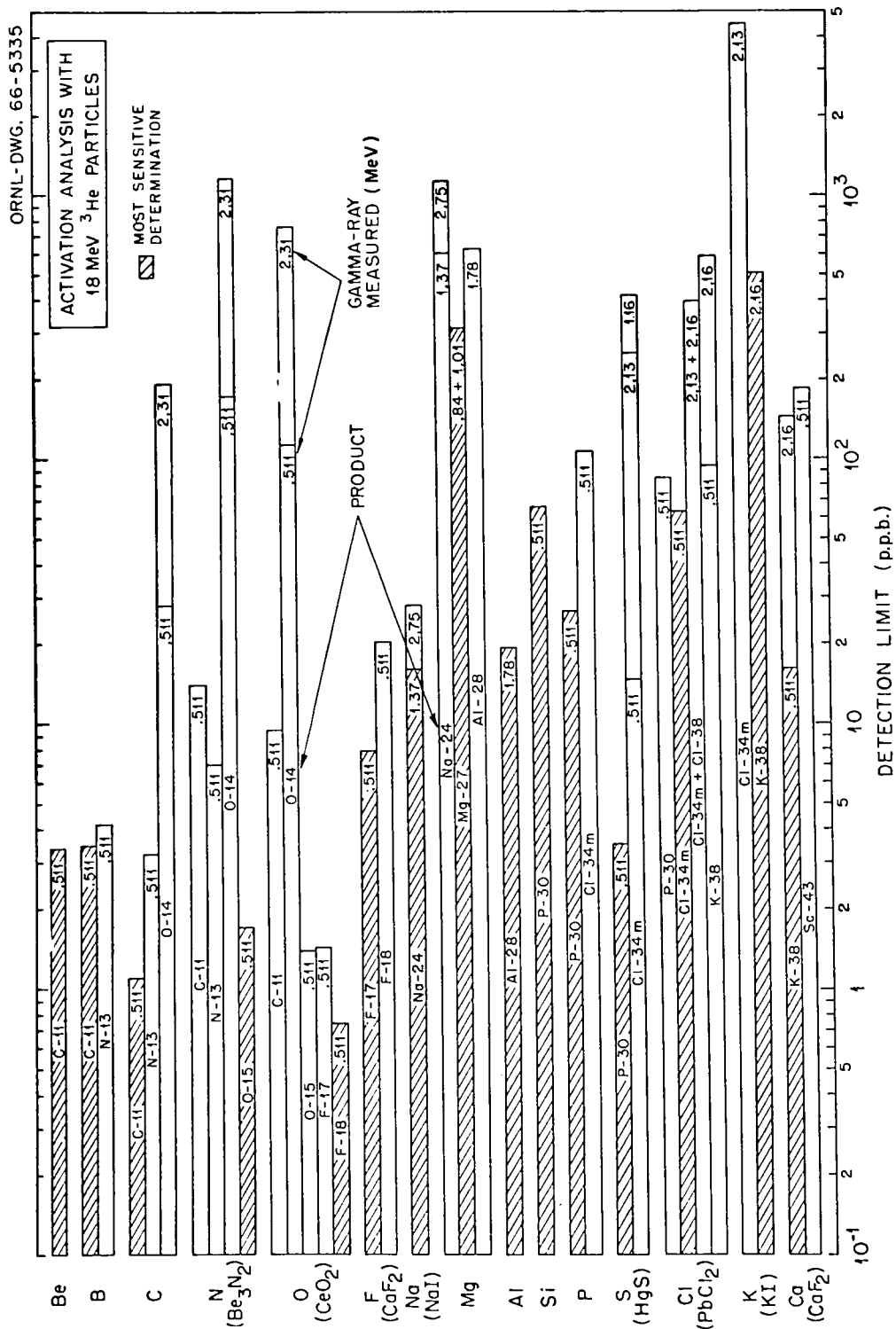


Figure 1. Thick-target detection limits for activation analysis of 15 light elements with 18-MeV  $^3\text{He}$  particles (p.p.b. per 100 cpm). Counting at end of one half-life bombardment, 10 cm from 3' x 3' NaI(Tl), through 10 cm Lucite absorber; samples sandwiched between copper discs to insure total positron annihilation.

displays the lowest sensitivity, could yield more than 100 c.p.m. if present in a concentration of 1 p.p.m. It is a remarkable coincidence that the elements of the high-sensitivity group cannot be easily determined at the p.p.b. level by current analytical techniques including neutron activation analysis.

Examples of excitation functions determined during our work<sup>(2,4)</sup> are presented in Figure 2. A mathematical treatment was also developed to inter-

(Figure 2)

pret charged-particle activation analysis in general, and results obtained by irradiation of thick targets in particular. This treatment is based on the definition of an average cross section,  $\bar{\sigma}$ , for thick-target bombardment:<sup>(1,3)</sup>

$$\bar{\sigma} = \frac{\int_0^E \sigma \epsilon d\epsilon}{\int_0^E \epsilon d\epsilon} = \frac{2}{E^2} \int_{E_0}^E \sigma \epsilon d\epsilon \quad (1)$$

where  $E$  is the particle kinetic energy,  $\sigma$  is the value of the excitation function at energy  $\epsilon$ , and  $E_0$  (effective threshold energy) is either the corrected Coulomb barrier<sup>(5)</sup> or the threshold energy of the reaction, whichever is greater.

The activation equation then becomes:

$$D = nI\bar{\sigma}R(1 - e^{-\lambda t}) \quad (2)$$

where  $D$  is the disintegration rate of a product having decay constant,  $\lambda$ , obtained by bombarding a sample which contains  $n$  target atoms per unit volume, during time,  $t$ , with a beam of  $I$  charged particles per unit time;  $R$  is the range of the particles in the sample.

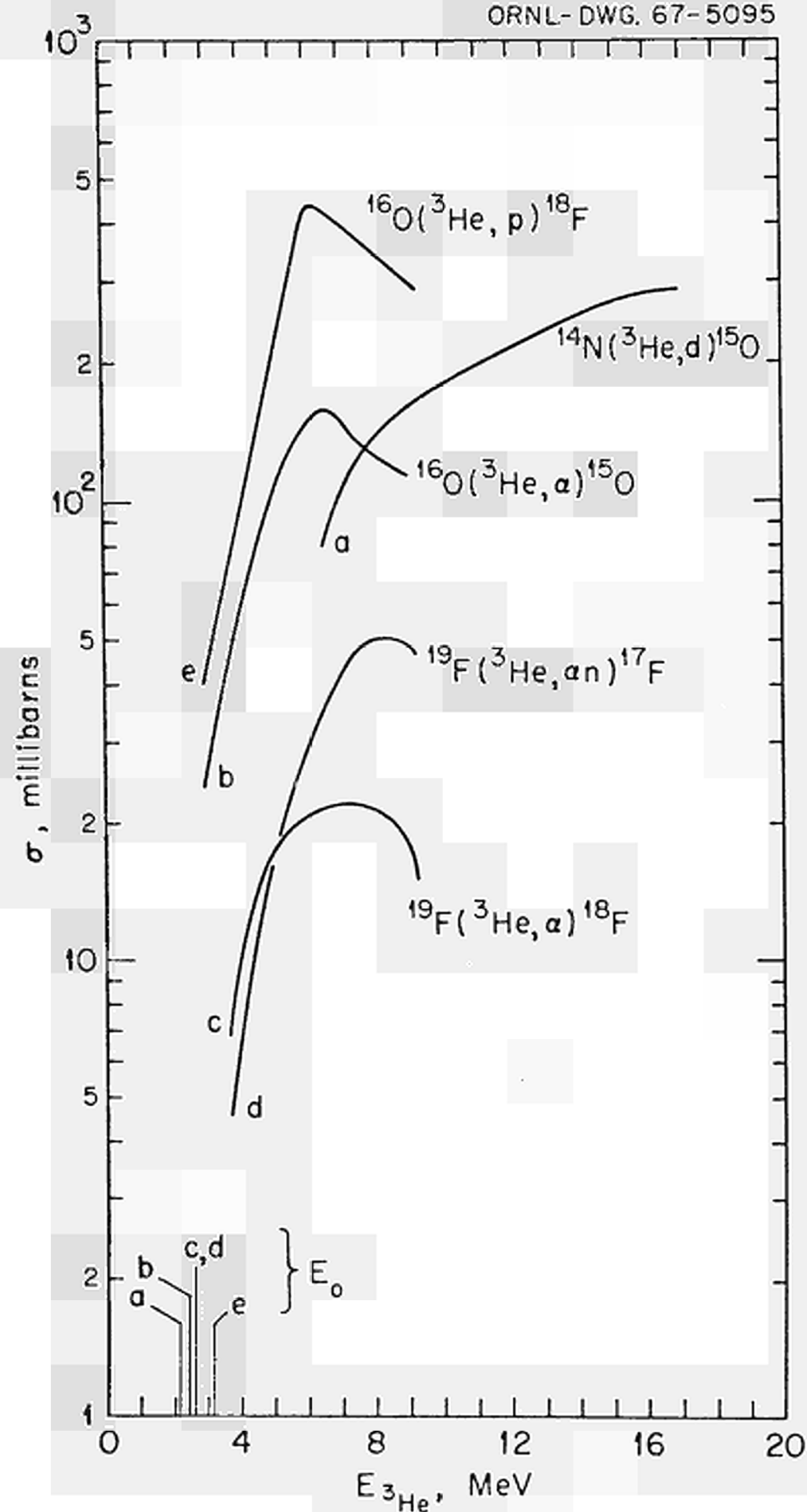


Figure 2. Excitation functions for  $^3\text{He}$  nuclear reactions which produce  $^{15}\text{O}$ ,  $^{17}\text{F}$ , and  $^{18}\text{F}$ .

Unfortunately, among encouraging results, our studies uncovered a few problems of  $^3\text{He}$ -activation analysis which are not common to other activation methods: (a) serious analytical interference, (b) sample contamination, and (c) sample damage due to intense charged-particle beams.

### Interference

It is clear, from Figure 1 that interference may become important in  $^3\text{He}$  activation, because most of its products are positron emitters that can be best determined by measuring their common 0.511-MeV gamma ray, or by beta counting. This problem may be overcome in some cases by computer decay-curve analysis or by radiochemical separation; however, the difficulty turns quite serious when the same radionuclide is produced from elements of neighboring Z. In general, the importance of an interference in activation analysis should be evaluated in relation to the expected yield of the desired product. Equation 2 leads to the following expression for the ratio, F, of an interfering radioactivity (subindex i) to the activity of the sought product (subindex p):

$$F = \frac{D_i}{D_p} = \frac{n_i(1-e^{-\lambda_i t})}{n_p(1-e^{-\lambda_p t})} \cdot \frac{\bar{\sigma}_i}{\bar{\sigma}_p} \quad (3)$$

Irradiation at an energy for which  $D_i = 0$ , while  $D_p$  is finite, would be ideal; however, Figure 2 shows that the effective thresholds,  $E_0$ , of  $^3\text{He}$  reactions lie very close to each other, so that the condition  $\bar{\sigma}_i = 0$ ,  $\bar{\sigma}_p = \text{finite}$ , cannot be reached in practice. Fortunately, an optimum bombarding energy may always be found which corresponds to a minimum value of F.

The first factor of the right member of Eq. 3 is independent of the bombarding energy and can be easily calculated. In fact, if the interference and



the sought product are the same radionuclide, it is  $\lambda_i = \lambda_p$ , and Eq. 3 reduces to  $F = (n_i/n_p)(\bar{\sigma}_i/\bar{\sigma}_p)$ . However, the ratio  $\bar{\sigma}_i/\bar{\sigma}_p$  depends on the bombarding energy and also on the shapes of the excitation functions of the nuclear reactions involved. As calculation of  $\bar{\sigma}$  values by Eq. 1, (and, consequently, of ratios F by Eq. 3) is tedious because it involves graphical integration of excitation functions, we have developed a simple method to calculate reasonably accurate values of  $\bar{\sigma}$ ; the method thus simplifies drastically the calculation of ratios F.

To obtain a simple expression for  $\sigma$  vs.  $\epsilon$ , excitation functions<sup>(2,4)</sup> for the  $^3\text{He}$  reactions yielding the highest analytical sensitivities were approximately fitted by straight lines; equations and intervals of validity are:

$$\begin{aligned} \sigma_0 &= 0 & 0 \leq \epsilon \leq E_0 \\ \sigma_1 &= m_1(\epsilon - E_0), & E_0 \leq \epsilon \leq E_m \\ \sigma_2 &= m_2(\epsilon - E_m) + \sigma_m, & E_m \leq \epsilon \leq E_f \\ \text{where } m_1 &= \frac{\sigma_m}{E_m - E_0}, & \text{and } m_2 = \frac{\sigma_f - \sigma_m}{E_f - E_m} \end{aligned} \quad (4)$$

The symbols are all defined in Fig. 3, which also illustrates the fitting

(Figure 3)

procedure for the reaction  $^{16}\text{O}(^3\text{He}, \alpha)^{15}\text{O}$ . Substituting Eqs. 4 in Eq. 1, and integrating, leads to the simple equations:

$$\bar{\sigma} = (2/3)m_1E - a_1 + b_1/E^2, \quad E_0 \leq E \leq E_m \quad (5a)$$

$$\bar{\sigma} = (2/3)m_2E - a_2 + b_2/E^2, \quad E_m \leq E \leq E_f \quad (5b)$$

ORNL-DWG. 67-1176

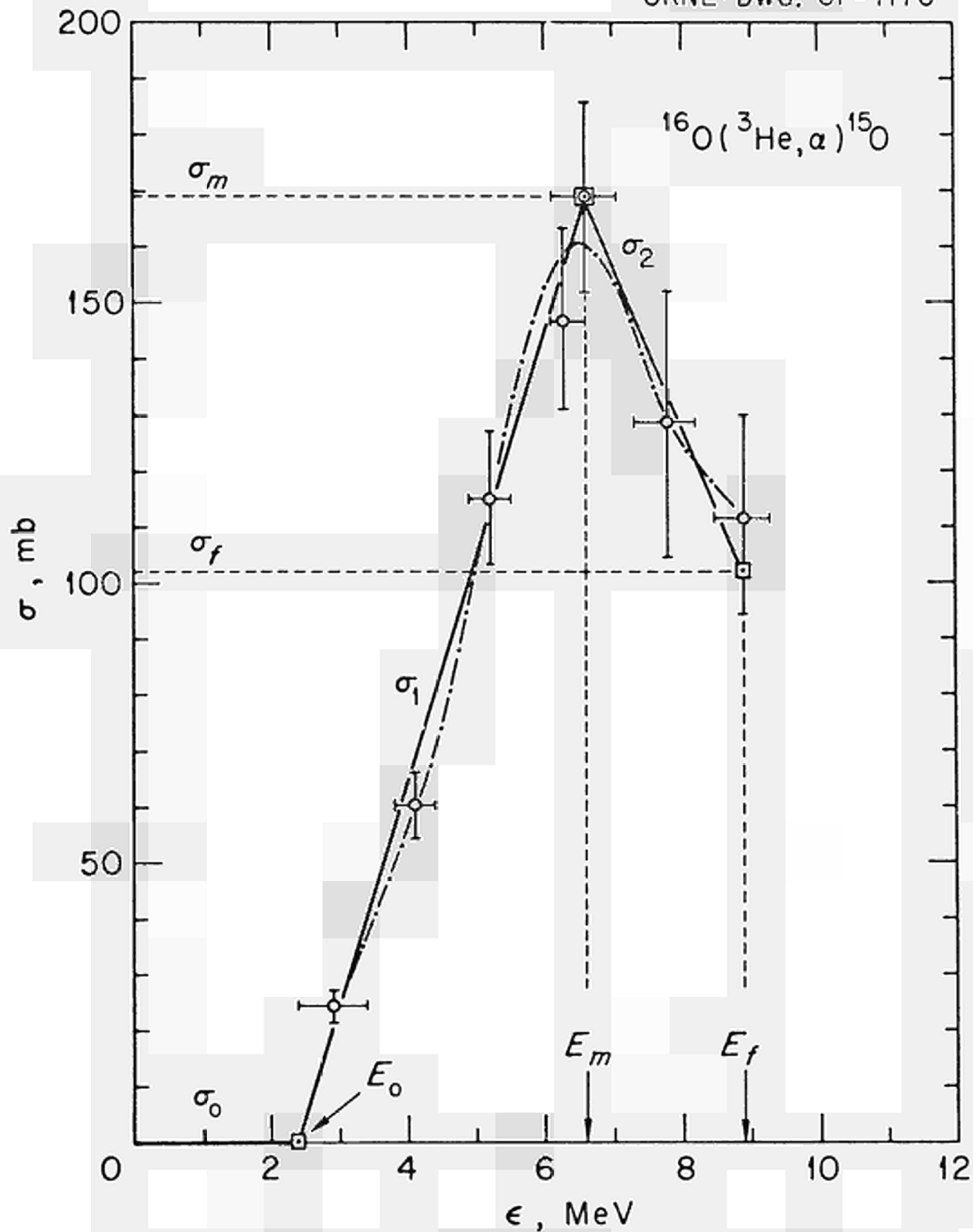


Figure 3. Straight line (—) fitting of the excitation function (— · — · —) for the reaction  $^{16}\text{O}(^3\text{He}, \alpha)^{15}\text{O}$ . Experimental points,  $\oplus$ .

where  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $a_2$  and  $b_2$  are complicated combinations of constants. Their values, listed in Table I, were calculated from the excitation functions.

(Table I)

Note that though Eq. 5b is valid only for the interval  $E_m \leq E \leq E_f$ , its result is the total  $\bar{\sigma}$  for the interval  $E_0 \rightarrow E$  (Eq. 1). The average error introduced by the straight-line approximation was found to be no larger (and in most cases much less) than 14%, by comparison of results of our method with data obtained either by experiment or by graphical integration of excitation functions. In conclusion, adequate values of  $\bar{\sigma}$  can be obtained in terms of bombarding energy, (and used to calculate  $F$ , Eq. 3), by simply substituting in Eq. 5 this energy, and the constants of Table I for the reaction of interest.

#### Future studies

To reach the high sensitivities (p.p.b.) that can potentially be obtained by  $^3\text{He}$ -activation analysis, it will be necessary to solve the problems of contamination-free sample handling and high-intensity bombardment. The first of these problems becomes particularly critical in oxygen analysis which, ironically, is one of the most promising for the  $^3\text{He}$  method. Some of the circumstances that may jeopardize the activation analysis procedure, and which are related to the above problems follow:

1. Oxygen layer which covers most metals even in vacuum. It may contain also nitrogen and carbon. Helium-3 activation would probe only the surface, giving a distorted result.
2. Etching to avoid above problem. Not very effective before bombardment because of fast regeneration of layer. If done after bombardment it should eliminate interfering radionuclides which have recoiled from

Table I. Parameters Required for the Calculation of Average Cross Sections\*

Reaction	$E_o$	$E_m$	$E_f$	$m_1$	$a_1$	$b_1$	$m_2$	$a_2$	$b_2$
${}^9\text{Be} \rightarrow {}^{11}\text{C}$	1.35	3.60	18.0	52.7	71.1	43.2	-8.25	-148.	-905
${}^{10}\text{B} + {}^{11}\text{B} \rightarrow {}^{11}\text{C}$	1.66	9.10	18.0	10.0	16.7	15.3	-2.79	-100.	-3,208
${}^{11}\text{B} \rightarrow {}^{13}\text{N}$	1.62	8.90	16.5	0.735	1.19	1.04	-0.421	- 9.10	-271
${}^{12}\text{C} \rightarrow {}^{11}\text{C}$	1.91	8.07	9.50	61.4	117.	143.	-42.7	-722.	-18.080
${}^{12}\text{C} \rightarrow {}^{13}\text{N}$	4.44	9.50	-----	19.6	86.8	570.	-----	-----	-----
${}^{12}\text{C} \rightarrow {}^{14}\text{O}$	1.91	6.30	9.30	3.76	7.18	8.73	-2.93	-34.9	-549
${}^{14}\text{N} \rightarrow {}^{15}\text{O}$	2.16	15.4	18.0	21.5	46.5	72.3	0	-285.	-26,133
${}^{14}\text{N} \rightarrow {}^{13}\text{N}$	2.16	13.3	18.0	2.40	5.18	8.05	+13.0	+147.	+8,357
${}^{16}\text{O} \rightarrow {}^{15}\text{O}$	2.40	6.60	8.90	40.2	96.6	185.	-29.1	-361.	-6,462
${}^{16}\text{O} \rightarrow {}^{18}\text{F}$	3.15	6.73	9.60	116.	364.	1,204	-53.3	-773.	-15,963
${}^{19}\text{F} \rightarrow {}^{17}\text{F}$	2.60	8.30	9.30	8.77	22.8	51.4	- 4.80	- 89.8	-2,535
${}^{19}\text{F} \rightarrow {}^{18}\text{F}$	2.60	6.60	9.30	6.10	15.9	35.7	- 3.19	- 45.4	-854.

\*Energies E, in MeV; slopes m, in mb/MeV; constants: a in mb, and b in  $\text{mb}(\text{MeV})^2$ .

surface layer into bulk of sample. This interference may be caused also by thermal diffusion due to high-intensity irradiation.

3. Change in the distribution and concentration of tracer elements in the sample, due to intense heating.
4. Possible melting of target.

These problems are, no doubt, difficult to solve but they do not seem unsurmountable. Moreover, they appear quite worth studying in view of the great promise of  $^3\text{He}$ -activation analysis. Future work at ORNL will be oriented toward overcoming these difficulties. In fact, the laboratory is considering the purchase of a small, high intensity cyclotron to pursue research and development in charged-particle activation analysis.

#### REFERENCES

1. E. Ricci, R. L. Hahn, Anal. Chem. 37, 742 (1965).
2. R. L. Hahn, E. Ricci, Phys. Rev. 146, No. 3, 650 (1966).
3. E. Ricci, R. L. Hahn, Anal. Chem. 39, 794 (1967).
4. R. L. Hahn, E. Ricci, to be published in Nuclear Phys.
5. I. Dostrovsky, Z. Fraenkel, G. Friedlander, Phys. Rev. 116, No. 3, 683 (1959).

## DISCUSSION

Mr. HOLM

I am very happy to hear your paper because it is on a subject of great interest to me since we have been irradiating germanium to determine oxygen and carbon. If all of the  $^{11}\text{C}$  is from carbon then we measure about 50 - 100 ppm carbon and if all of the  $^{18}\text{F}$  is from  $^{16}\text{O}$  then we measure about 20 ppm oxygen. Carrier gas fusion confirms our oxygen values but combustion in oxygen gives carbon at less than 10 ppm. Therefore interference reactions are a definite possibility. Another question is, have you or has anybody ever measured  $^{14}\text{O}$ ?

Mr. RICCI

We have measured  $^{14}\text{O}$  in our experiments because we were able to start counting after 30-60 sec. of the end of bombardment. However, this was possible because these experiments were only aimed at the determination of sensitivities in  $^3\text{He}$ - activation analysis. In an actual analysis, measurement of  $^{14}\text{O}$  would be impractical because of its short half-life, and because of the low cross-section of the reaction  $^{16}\text{O} \rightarrow ^{14}\text{O}$ . This is unfortunate, because  $^{14}\text{O}$  is one of the few nuclides, produced by light elements with  $^3\text{He}$ , that has a  $\gamma$ -ray (2.3 MeV) different from the annihilation peak.

Mr. HOLM

I suggest that the power to dissipate which you proposed on germanium (100  $\mu\text{A}$ ) is too high. If any contamination is on the surface, the high sample temperature is likely to cause diffusion of these impurities into the sample. Therefore we have restricted our beam power to less than 3 watts.

With regard to your proposed ultimate sensitivity, I assume that you based this on small crystals. Larger crystals would allow you to reduce the beam current and maintain the same sensitivity.

I would like to comment on the energies required for  $^3\text{He}$  activations. I propose 3 to about 18 MeV is a good range for the new cyclotron.

The use of foils is unacceptable in our channeling experiments and I presume others will soon be doing similar work. Tomorrow I will elaborate on these experiments.

Mr. RICCI

I agree in that our sensitivity values could be improved, since we have counted at 10 cm from a NaI (Tl) 3" x 3" detector. In fact, since the highest sensitivities for light elements are obtained by measuring the 0.511 MeV annihilation peak, one could simply use a GM counter and count the positrons with 2 $\pi$  geometry. With regard to the beam intensity, we would not like to accept the impossibility of using a 100  $\mu$ A beam right now. We want to give it a try and we expect to be able to dissipate the heat.

With regard to the diffusion of impurities in the sample due to irradiation heat, one can use the method that Dr. ENGELMANN and Japanese authors have used; i.e. to etch successively and observe the decrease in impurity (oxygen for example) until the content of O<sub>2</sub> is constant with increasing depth. This constant content should be the real content of oxygen in the bulk of sample, independently of the diffusion problem.

Mr. MARKOWITZ

In any analytical method, i.e. emission spectroscopy, X-rays, colorimetry, neutron activation, **etc.**, there is always a concern for interferences. Not all samples, however, will contain the most pessimistic combination. With a particle such as He<sup>3</sup>, one can quite often look at a second reaction to eliminate an interfering nuclide, whereas with neutrons you can be hurt by the limitations of the (n, $\gamma$ ) reaction, especially on high cross section impurities. With the great flexibility of He<sup>3</sup> energy discrimination, choice of reaction, product-radiation differences, the possible lack of matrix activation, and the option of rapid chemical separations, I believe that most interferences can be either eliminated or drastically minimized.

Mr. GIRARDI

This is a general remark on sensitivity. Dr. RICCI said that the ultimate sensitivity attainable will be of the order of ppb. I would also add that

such a sensitivity is needed not only because much of the present research requires that sensitivity, but also because other techniques are covering the parts per million range in a more economic way.

Analytical chemistry has made such a progress in the last years that many techniques are now competitive with activation analysis in the parts per million range.

Mr. VAN KRANENBURG

Looking to target problem at one side, and the need for a 100  $\mu$ A  $^3\text{He}$  beam in order to reach a 1 p.p.b. sensitivity on the other side, do you think that the actual target problem can be solved, and that the need for a 100  $\mu$ A beam is such, that this target problem, really has to be solved in order to come to a useful analytical method.

With respect to the interference problems, you mentioned, do you think that the possibility of changing the energy of the  $^3\text{He}$  particles from a cyclotron can be useful or helpful for these problems.

Mr. RICCI

It is more convenient to have 100  $\mu$ A than 50  $\mu$ A because, obviously, the sensitivity will be doubled. However, it is not critical in the decision to buy a cyclotron for activation analysis. I believe that, at present, in the case of irradiation of Ge, I could be able to dissipate the heat of a target exposed to a beam of up to 50  $\mu$ A.

The step to 100  $\mu$ A will not be very easy but I do not believe that it will be impossible. At ORNL, people are using currently beams of protons of up to 3 mA.

The variability of energy in a cyclotron simplifies operation because it avoids the use of absorbing foils that make the energy resolution poor.

Also, the foils may melt under a 100  $\mu$ A beam.

In the production of neutrons also, variability of energy may be advantageous.

Mr. FLEISCHER

What charged particles density is of interest ?



Mr. RICCI

We can accept and prefer a broad beam, because the sensitivity depends on the  $n^0$  of particles that hit the sample per unit time, rather than on the density of current. ( particles/sec/cm<sup>2</sup>)



THE DETERMINATION OF NITROGEN AND BORON IN  
SILICONCARBIDE PROTON ACTIVATION ANALYSIS

P. N. Kuin

Philips Research Laboratories  
N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken  
Eindhoven-Netherlands

ABSTRACT

A method is described for the quantitative determination of nitrogen and boron in siliconcarbide by proton activation analysis using the reactions  $^{14}\text{N}(\text{p}, \alpha)^{11}\text{C}$  and  $^{11}\text{B}(\text{p}, \text{n})^{11}\text{C}$ . Boron is determined with 5 MeV-protons and the sum of nitrogen and boron with 14 MeV-protons. The comparison method is used. Proton fluxes are monitored with tantalum-foils. A simple formula for the calculation of the results is given.

For separation of the radioactivity induced in the siliconcarbide matrix from the  $^{11}\text{C}$ -radioactivity to be determined, an apparatus is described which separates carbon dioxide from most other acid-forming oxides.

## 1. Introduction

The determination of low concentration ( $\leq 50$  ppm) of nitrogen in siliconcarbide by classical methods is very difficult due to the blank of the chemicals used for the decomposition of siliconcarbide<sup>9)</sup>.

Several authors have discussed the determination of nitrogen by means of proton activation analysis<sup>1,2,3,4,6,7,8)</sup>. With a proton-beam intensity of about 50  $\mu$ A the sensitivity limit is in the p.p.b range, for which reason the usefulness of proton activation analysis for the determination of nitrogen in siliconcarbide has been **investigated**.

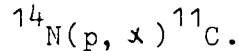
Proton induced reactions of importance for this determination are summarized in Table I.

Table I

Nuclear reactions produced by proton bombardment of siliconcarbide, doped with nitrogen and (or) boron.

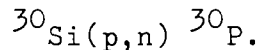
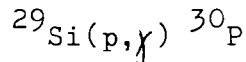
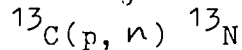
Reaction	Half Life	Radiation	Threshold
$^{14}\text{N}(p, \alpha) ^{11}\text{C}$	20,5 min	$\beta^+$	3,5 MeV
$^{11}\text{B}(p, n) ^{11}\text{C}$	20,5 min	$\beta^+$	2,8 MeV
$^{12}\text{C}(p, pn) ^{11}\text{C}$	20,5 min	$\beta^+$	$\approx 18$ MeV
$^{12}\text{C}(p, \gamma) ^{13}\text{N}$	10,0 min	$\beta^+$	0 MeV
$^{13}\text{C}(p, n) ^{13}\text{N}$	10,0 min	$\beta^+$	2,9 MeV
$^{29}\text{Si}(p, \gamma) ^{30}\text{P}$	2,56 min	$\beta^+$	0 MeV
$^{30}\text{Si}(p, n) ^{30}\text{P}$	2,56 min	$\beta^+$	5,0 MeV

The activation reaction investigated is :



High levels of radioactivity are induced during the bombardment of the siliconcarbide matrix, due to the following

reactions:  $^{12}\text{C}(\text{p}, \gamma) ^{13}\text{N}$



A chemical decomposition procedure for siliconcarbide is adapted, to separate  $^{11}\text{C}$ -radioactivity from the huge amounts of  $^{13}\text{N}$ - and  $^{30}\text{P}$ -radioactivity.

Boron is a frequently occurring impurity in siliconcarbide and thus  $^{11}\text{B}(\text{p}, \text{n}) ^{11}\text{C}$  is a competitive reaction in the nitrogen determination <sup>1,2,3,4,6,7,8,9</sup>.

To find the optimum conditions for the determination of nitrogen in siliconcarbide in view of the boron activation, we irradiated pure aluminiumnitride- and pure boron-pellets with protons at a number of energies. This was only possible using a cyclotron with variable energy.

We used the Philips A.V.F. cyclotron, which yields protons with energies from 3-30 MeV in the external beam.

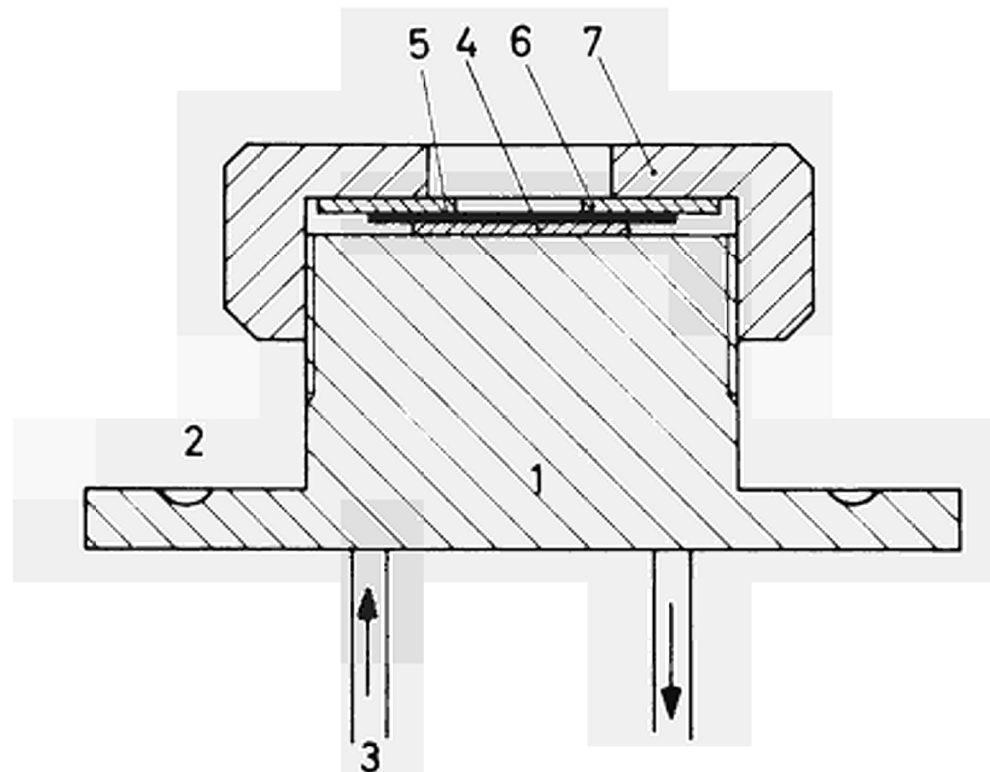
When charged particles penetrate a target, the particle energy is decreased. The nuclear reaction cross sections vary with particle energy and thus with the penetration depth of the charged particles. For this reason it is difficult to perform absolute proton activation analysis, and therefore a comparison technique was used.

## 2. Experimental

### 2.1. Irradiation conditions

In the irradiation procedure the samples covered with a tantalum foil at the beam side are clamped with a tantalum or aluminium mask in a cooled irradiation assembly (fig.1). The tantalum

# Targetholder assembly



- 1 Targetholder
- 2 O ring seal
- 3 Watercooling
- 4 Sample
- 5 Tantalum foil
- 6 Mask
- 7 Clamp screw

fig . 1

foil ( $\approx 15 \text{ mg/cm}^2$ ) is used as a flux monitor. Both, sample and tantalum foil are able to withstand a proton beam current of  $50 \text{ } \mu\text{A}$  at proton energies up to 20 MeV.

The ratio of the cross sections for the  $^{11}\text{B}(\text{p},\text{n})^{11}\text{C}$  and the  $^{14}\text{N}(\text{p},\alpha)^{11}\text{C}$  reaction for thick targets ( $\bar{\sigma}_{\text{B}} / \bar{\sigma}_{\text{N}}$ ) was determined from irradiations of pure aluminiumnitride- and boron-pellets with protons of different energies. The proton energy was varied from 4-17 MeV, whereas the irradiation times varied from 2-20 minutes. Pellets were made by sintering of pressed aluminiumnitride- and boron-powder. The ratios found are given in Table II.

Table II

Ratio  $\bar{\sigma}_{\text{B}} / \bar{\sigma}_{\text{N}}$  as a function of the proton energy

Proton energy MeV	4	4,5	7	10	13	14	16
$\bar{\sigma}_{\text{B}} / \bar{\sigma}_{\text{N}}$	> 100	$\approx 50$	$\approx 10$	$\approx 5$	$\approx 3$	2,0	$\approx 1,5$

The value of the ratio at 14 MeV closely agrees (1 %) with the value found by Engelmann<sup>7,8</sup>.

From Table I it is clear that nitrogen only can be determined by the reaction  $^{14}\text{N}(\text{p},\alpha)^{11}\text{C}$ , if the boron content of the sample is known or can be ignored. Therefore, to determine the amount of nitrogen present, the boron content has first to be determined by irradiation at 5 MeV. The sensitivity for boron at this energy with a beam current of  $50 \text{ } \mu\text{A}$  is about 0,1 p.p.m. With protons of 14 MeV, both boron and nitrogen are activated to  $^{11}\text{C}$  and the amount of nitrogen can be calculated by correcting for the boron content.

## 2.2. Chemical Separation

After irradiation the siliconcarbide - crystal is etched in  $\text{HF-HNO}_3$  (1:10), dried, and burned at  $1350^\circ\text{C}$  in an oxygen atmosphere. The combustion takes place in a recrystallized alumina boat with lead-borate as an accelerator flux.

The decomposition of the siliconcarbide-crystals and separation of the carbondioxide formed, takes place in an combustion apparatus.<sup>10)</sup> (Fig.2). Description of the apparatus:

- 2.2.1. Oxygen gas. The oxygen is purified in a purification train (2-3).
- 2.2.2. A column of granulated activated copper oxide at 400°C, oxidizing traces of carbon compounds.
- 2.2.3. A column filled with soda asbestos (8-14 mesh) and anhydrone, aliminating acid gases and water.
- 2.2.4. A bubbler device filled with silicone oil to control leakage and pressure.
- 2.2.5. A platinum wire resistance furnace, the temperature of which is regulated by means of a Philips P.T. 4000C galvanometer type controller. The maximum temperature of the furnace is 1400°C.
- 2.2.6. A gas tight ceramic tube. Pyrex glass parts have been fused to the ends of this tube and the whole is connected to the gas-train by means of rubber sockets. A bypass enables the operator to introduce samples into the tube without interrupting the gas flow.
- 2.2.7. A column of active manganese dioxide to oxidize and absorb all acid gases except carbondioxide. There are plugs of silica wool at the top and end of the column. For good absorption the column is filled with a mixture of 80 % siliconcarbide granules Ø 1-2 mm and 20 % mangesedioxide powder. The length of the column is 60 cm, the diameter 2 cm.
- 2.2.8. A column of granulated activated copper oxide at 400°C, to oxidize tranes of carbon compounds.
- 2.2.9. A carbondioxide absorption flask filled with soda asbestos and anhydrone.

The oxygen pressure in the apparatus in front of the mangesedioxide column is 2,5 atm. Total time for etching, decomposition purification; and absorption of all (> 99%) the carbondioxide in the flask with soda asbestos: about 15 min.



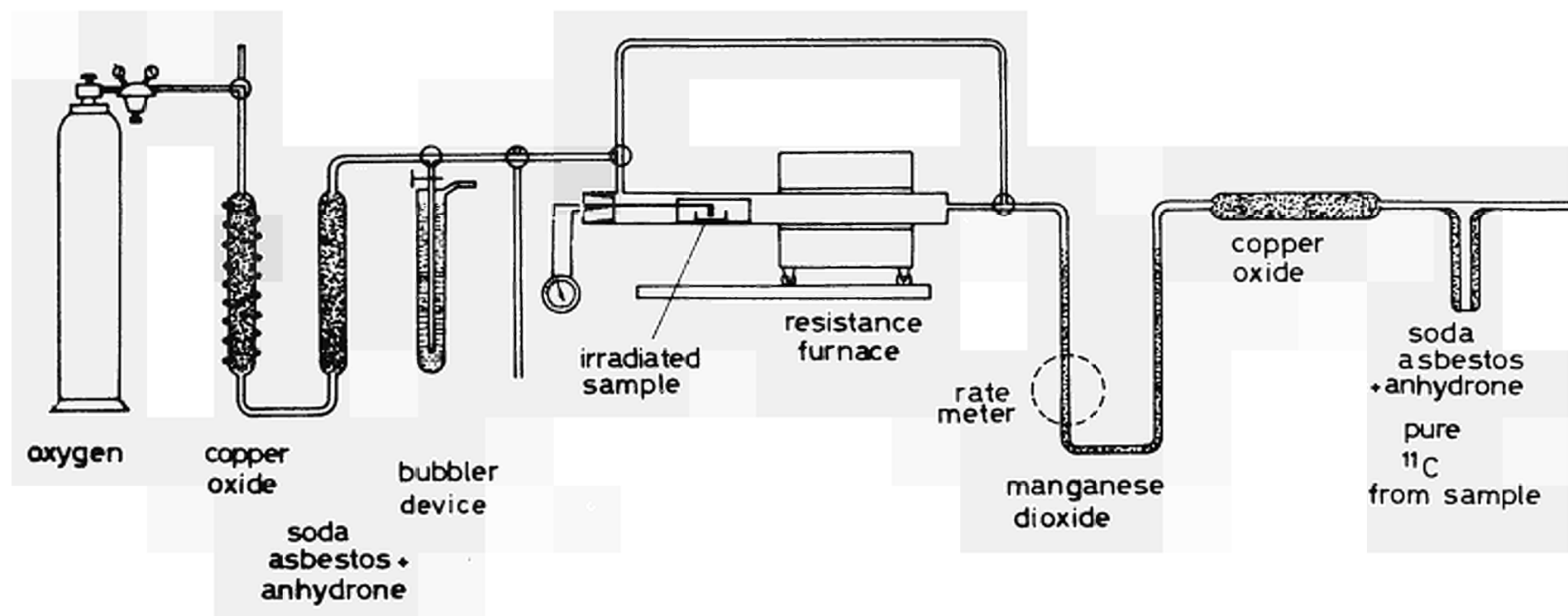


FIG. 2

Separation of  $^{11}\text{C}$  from  $^{13}\text{N}$  and  $^{30}\text{P}$  is better than  $1 : 10^7$  (Fig. 3). The radiochemical purity of the  $^{11}\text{C}$  is checked by means of decay-curve analysis (Fig. 4).

### 2.3. Counting

For counting, the absorption flasks are placed in Lucite holders in an automatic sample changer. The two 511 KeV annihilation gamma's are detected by two 3" x 3"  $\varnothing$  NaJ(Tl) detectors arranged in coincidence. Thus, only  $\beta^+$  radiation is counted.

The tantalum-foils used as flux monitors are counted after 3 days. The  $K_X$ -rays of  $^{181}\text{W}$  are counted.

### 2.2. Comparison method

For comparison graphite pellets with known boron or nitrogen content are used. The pellets are made by mixing pure aluminiumnitride- or boroncarbide- ( $\text{B}_4\text{C}$ ) powder with spec. pure graphite, and pressing pellets of the mixture. Homogeneity is checked by spectrochemical analysis and activation with protons. The homogeneity is better than 5 %.

The contents of these pellets were 865 p.p.m.

boron and 212 p.p.m. nitrogen respectively.

For each determination graphite pellets and siliconcarbide crystals are irradiated at the same proton energy for the same time.

Results are calculated with the formula <sup>11,12)</sup>:

$$\frac{n_x \cdot I_x \cdot R_x}{n_s \cdot I_s \cdot R_s} = \frac{a_x}{a_s} = f_1 \quad (1)$$

$n$  = number of atoms of determined nuclide per gram sample

$x$  = index for symbols relating to the sample

$s$  = index for symbols relating to the comparator

$I$  = number of charged particles/sec

$R$  = range of charged particles in the sample<sup>5)</sup>

$a$  = measured radioactivity

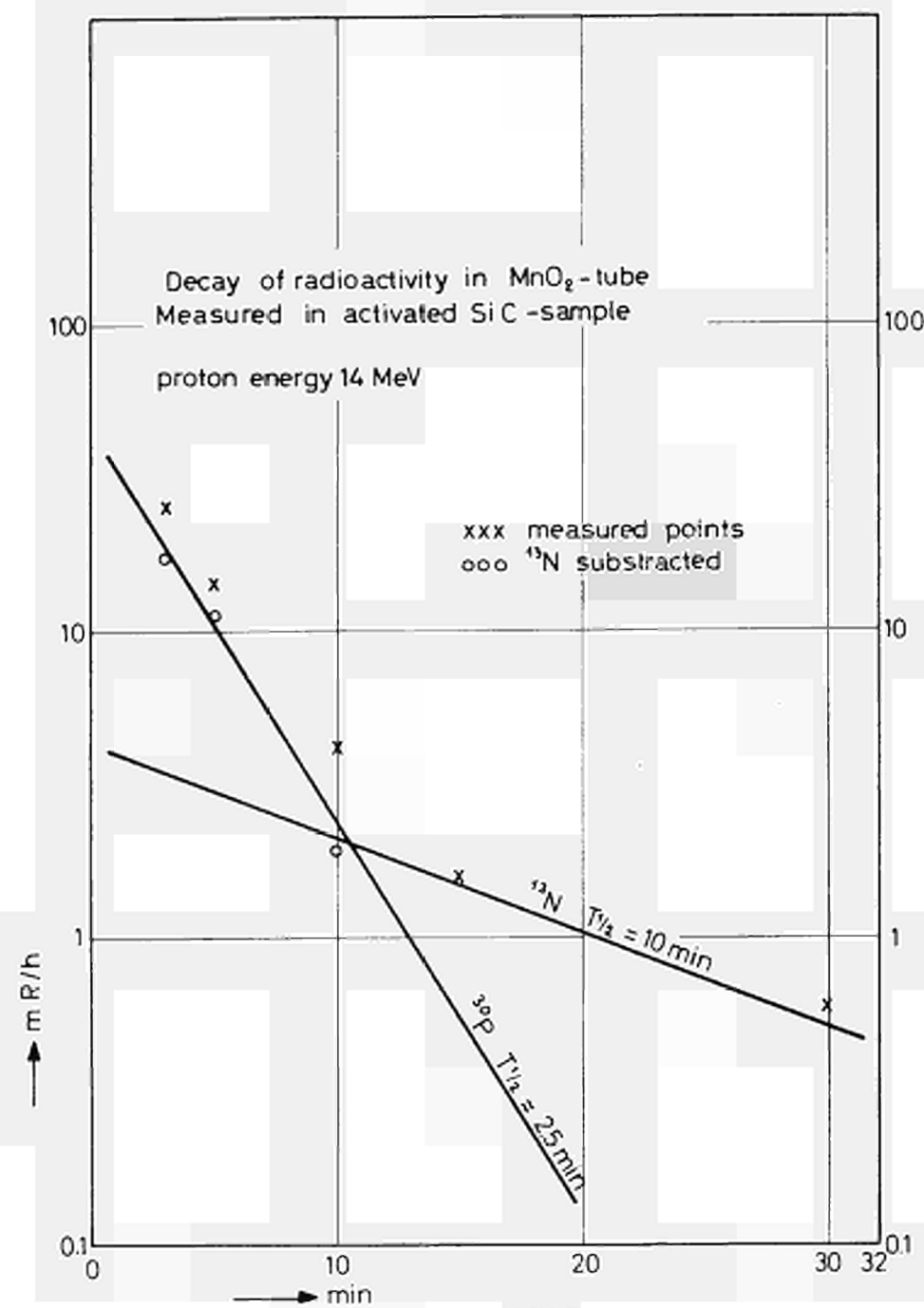


FIG. 3

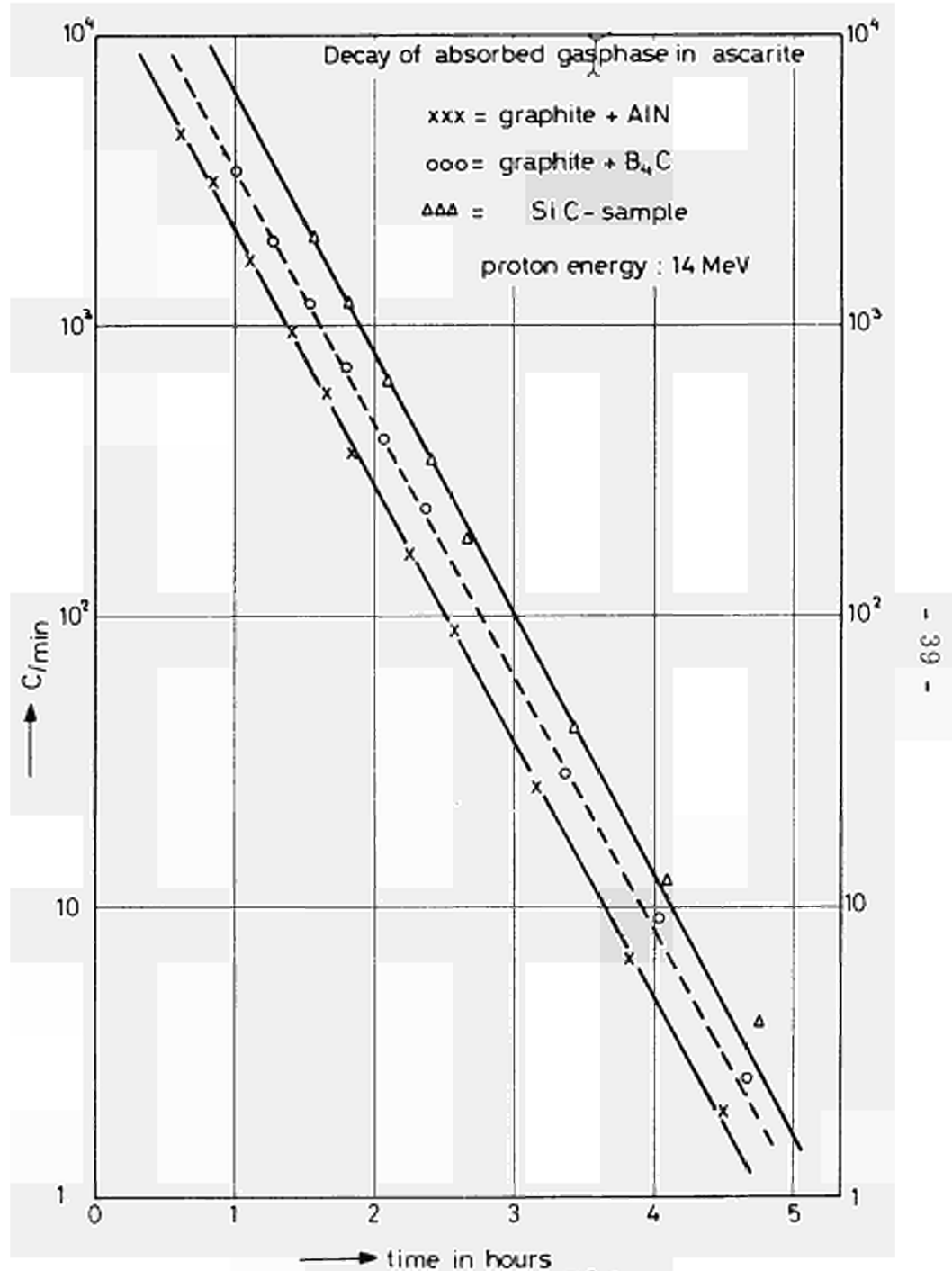


FIG. 4

$$\frac{I_x}{I_s} = \frac{a_{TaX}}{a_{TaS}} = f_2 \cdot (2) \quad \frac{f_1}{f_2} = F \cdot (3)$$

$a_{Ta}$  = measured radioactivity of tantalum flux monitor foil.

$$\frac{n_x}{n_s} = \frac{(ppm)_x}{(ppm)_s}$$

Rearrangement of 2,3 and 4 in 1 gives :

$$(ppm)_x = (ppm)_s F \frac{R_s}{R_x}$$

$R_s$  and  $R_x$  are known<sup>5</sup>).

It is seen that the calculation in charged particle activation analysis is simple for thick targets.

### 3. Results:

From various siliconcarbide charges, named A, B, C and D, crystals were analysed.

The results are given in Table III.

Table III

Boron and nitrogen content of some siliconcarbide crystals.

Charge	B p.p.m. 5MeV	N p.p.m. 14 MeV	(B+N)p.p.m. 14 MeV
A	12 ; 13 *	19 ; 20	
B	4.1 ; 1.3 * 2.8 ; 2.9	< 2	
C			20<crystal<40
D			20<crystal<40

\* Spectrochemical : A : 9 p.p.m. boron  
B : 6 p.p.m. boron

From the purity and countrate of the  $^{11}\text{C}$  found and the nitrogen- and boron-content of the siliconcarbide crystals we may conclude, that it is indeed possible to determine nitrogen and boron in the p.p.b. range. However, only a nitrogen-content greater than/or equal to the boron-content can be determined.

#### 4. Acknowledgements

Thanks are due to Dr. Kramer of our cyclotron department for permission to use the cyclotron and to Mr.                      for his care in ensuring well defined irradiation conditions.

Thanks are also due to Prof. Albert und Dr. Engelmann for stimulating discussions.

## 5. Literature

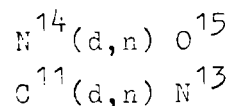
1. R.A. Gill, A.E.R.E. CIR 2758 (1958)
2. R.C. Koch, Activation Analysis Handbook, Academic Press, New York, London (1960) p.36-41
3. Ph. Albert et al. C.R. Acad. Sc. 254, 119 (1962)
4. Ch. Engelmann, I.A.E.A. Symposium on Radiochemical Methods of Analysis, Salzburg Austria 19-23 Oct. 1964, Paper SM-55/67
5. C. Williamson and J.P. Boujot, Tables of range and rate of energy-loss of charged particles of energy from 0.5 to 150 MeV. Rapport C.E.A. no 2189 (1962)
6. H. Rommel Anal. Chim. Acta. 34, 427 (1966)
7. C. Engelmann, G. Cabane, Activation with photons or charged particles for the analysis of non metallic elements; in: Proceedings International Conference on Modern Trends in Activation Analysis. College Station, Texas, U.S. (1965)
8. C. Engelmann, Intern. J. Appl.Rad. and Isotopes 18 569 (1967)
9. W.F. Knippenberg, Philips Res. Repts. 18, 182 (1963).
10. J.J. Engelsman, A. Meyer and J. Visser, Talanta 13 409 (1966).
11. E. Odeblad, Acta Radiologica 45 396 (1956)
12. E. Ricci and R.L. Hahn, Anal. Chem. 39 794 (1967)

DISCUSSION

Mr. FLEISCHER

Have you considered using deuterons in the analysis of N and C ?

I suggest the following reactions :



Mr. KUIN

In the case of SiC we have no interest in the carbon determination with charged particles.

Mr. GIRARDI

You used a comparative method. How did you prepare your standards and how were they analyzed for the actual content ?

Mr. KUIN

We have mixed pure C with known amounts of  $\text{B}_4\text{C}$  and Al N, they were analyzed before and we have checked for their homogeneity.

Mr. ENGELMANN

Je voudrais signaler, toujours à propos du problème concernant le dosage du bore et de l'azote qu'une récente publication (1) fait le point sur les possibilités qu'offrent les protons et les deutérons respectivement. Les courbes montrent clairement l'avantage indiscutable que présente les deutérons sur les protons pour les dosages des deux impuretés précitées. A propos de ce problème de réactions nucléaires d'interférences, il me semble qu'une méthode ne **peut** donner entière satisfaction que dans la limite où on est absolument certain que le même isotope ne peut être produit à partir d'autres impuretés. Cela est d'autant plus important que les teneurs à doser sont faibles.

Aussi, si vous voulez déterminer quelques  $10^{-9}$  d'une impureté et que le même isotope compté peut être obtenu à partir d'une ou de plusieurs autres impuretés le problème devient inextricable, puisque vous êtes

obligés de faire soit des hypothèses, soit plusieurs analyses avant de pouvoir conclure.

Dans ce sens il me semble que les deutérons par exemple, sont très intéressants pour doser bore et azote puisqu'on peut s'affranchir de toute réaction nucléaire d'interférence en choisissant convenablement l'énergie.

- (1) Analyses de très faibles traces d'éléments légers dans les matériaux de très haute pureté par activation dans les photons  $\gamma$  et les particules chargées  
Ch. ENGELMANN

Int. Journ. of App.Rad. and Isotopes 1967 Vol. 18 pp. 569-578



ZERSTÖRUNGSFREIE BESTIMMUNG VON KOHLENSTOFF IN  
SILICIUM ÜBER DIE REAKTION  $^{12}\text{C} (\text{d}, \text{n}) ^{13}\text{N}$

E. Schuster und K. Wohlleben

Forschungslaboratorium der  
Siemens AG  
Erlangen

ZUSAMMENFASSUNG

Kohlenstoff kann in Silicium über die Kernreaktion  $^{12}\text{C} (\text{d}, \text{n}) ^{13}\text{N}$  zerstörungsfrei bestimmt werden. Bei Bestrahlung dicker Proben ist die induzierte  $^{13}\text{N}$ -Aktivität proportional dem Produkt aus der Aktivierungstiefe  $D^*$  und dem über  $D^*$  gemittelten Wirkungsquerschnitt  $\sigma^*$ . Wird die aktivierte Materialschicht nach der Aktivitätsmessung abgetragen, so kann die Probe erneut bestrahlt werden. Der Wechsel von Bestrahlung und Abtragung erlaubt die Ermittlung der Verteilung des Kohlenstoffs in der Probe. Die so durchgeführten Analysen haben bei bearbeiteten Si-Scheiben eine relativ starke Abnahme des C-Gehaltes von der bearbeiteten Fläche nach dem Inneren der Scheibe hin ergeben. In zonengezogenen Si-Stäben war der Kohlenstoff über die ganze Stablänge weitgehend gleichmässig verteilt.

Eine wertvolle Bereicherung der Neutronenaktivierungsanalyse bei der Bestimmung von Verunreinigungen in hochreinen Substanzen ist die Aktivierungsanalyse mit geladenen Teilchen. Lassen sich doch gerade die Elemente mit niedriger Kernladungszahl mit genügender Empfindlichkeit bestimmen. Diese analytische Möglichkeit haben wir im Forschungslaboratorium der Siemens AG im Hinblick auf unsere Untersuchungen an Silicium-Halbleitern und Silicium-Bauelementen aufgegriffen und eine Bestimmung des Kohlenstoffs erarbeitet.

Kohlenstoff beeinflusst die Leitfähigkeit bzw. den Leitungstyp des Siliciums nicht. Er kann aber die Umwandlung des abgeschiedenen polykristallinen Silicium in einen Einkristall erschweren und im einkristallinen Silicium Anlass zu Störungen bei der Bildung von pn-Übergängen geben. Möglicherweise wird auch die mittlere Lebensdauer der Ladungsträger durch den Kohlenstoff verringert.

Bisher sind in den Laboratorien der Siemens AG im wesentlichen drei Verfahren zur Bestimmung von Kohlenstoff in Silicium entwickelt und benutzt worden: Eine gasvolumetrische Methode, ein coulometrisches und spektrographisches Verfahren.

Bei der gasvolumetrischen Methode <sup>1)</sup> wird das Probenmaterial in Natronlauge gelöst und der ungelöst verbleibende Kohlenstoff mit Quarzpulver als Träger abzentrifugiert. Der getrocknete Niederschlag wird im Gemisch mit Bleichlorid und Bleichromat in einem Reagenzglas auf 600° C erhitzt. Das dabei entwickelte Kohlendioxid wird in einer aufgesetzten Kapillare nach dem Dilatometerprinzip gemessen.

Beim coulometrischen Verfahren <sup>2)</sup> werden die Siliciumproben gemeinsam mit Zinn- und Indiumzuschlägen bei 1100° C im Sauerstoffstrom verbrannt. Das gebildete CO<sub>2</sub> wird nach Reinigung in einer Bariumchloridlösung absorbiert und coulometrisch titriert.

In einem spektrographischen Verfahren <sup>3)</sup> wird die Analysenprobe auf einer Trägerelektrode aus Silber in Stickstoffatmosphäre mit einem Gleichstrombogen angeregt; als Gegenelektrode wird eine zweite Silberelektrode verwendet. Aus der Intensität des CN-Bandenkopfes bei  $3883,4 \text{ \AA}$  kann dann der Kohlenstoffgehalt anhand einer Eichkurve ermittelt werden.

Die Nachweisgrenze für Kohlenstoff in Silicium beträgt bei allen angeführten Methoden bestenfalls 1 ppm. Eine wesentlich niedrigere Nachweisgrenze kann über die aktivierungsanalytische C-Bestimmung mit Deuteronen über  $^{12}\text{C}(\text{d},\text{n})^{13}\text{N}$  erreicht werden. Bei einer Einschussenergie von 3,0 MeV, einer Flussdichte von  $5 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$  und einer Bestrahlungszeit von 10 min liegt die praktische Nachweisgrenze bei zerstörungsfreier Bestimmung im Silicium bei etwa 25 ppb. Ausserdem besitzt diese Methode noch den Vorteil, dass durch geeignete Versuchsausführung eine Verteilung des Kohlenstoffs erhalten werden kann. Über die Ergebnisse soll im folgenden berichtet werden.

Für die Bestrahlung steht uns ein 3 MeV Van de Graaff-Beschleuniger zur Verfügung. Der  $\text{D}_1^+$  - Ionenstrahl wird von den Ionen anderer Masse ( $\text{H}_1^+$ ,  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{HD}^+$ ,  $\text{D}_2^+$ ) magnetisch separiert und dann durch zwei gekreuzte magnetische Wechselfelder - Sägezahnströme mit 5 Hz und 200 Hz - in einer Zickzacklinie nach Art eines Fernsehrasters periodisch über die zu bestrahlende Fläche abgelenkt.

Durch die Inkonstanz der beiden Ablenkfrequenzen und den Durchmesser des Deuteronenstrahls von ca. 1 mm wird schon nach kurzer Zeit eine homogene Ausleuchtung der bestrahlten Fläche erreicht. Wir haben das anhand von Autoradiographien überprüft. Bild 1 zeigt die Autoradiographie einer mit Protonen bestrahlten Quarzscheibe, bei der über eine (p,n)-Reaktion der Sauerstoff aktiviert wurde. Eine 5 cm über dem Targethalter angebrachte Blende definiert die zu bestrahlende Fläche. Der Targethalter ist als Faradaykäfig ausgebildet. Durch eine vorgeschaltete Gegenfeldelektrode (-500 V) werden Sekundärelektronen aus der Strommessung eliminiert. Der auf den Probenhalter auftreffende Deuteronenstrom wird gemessen und integriert.

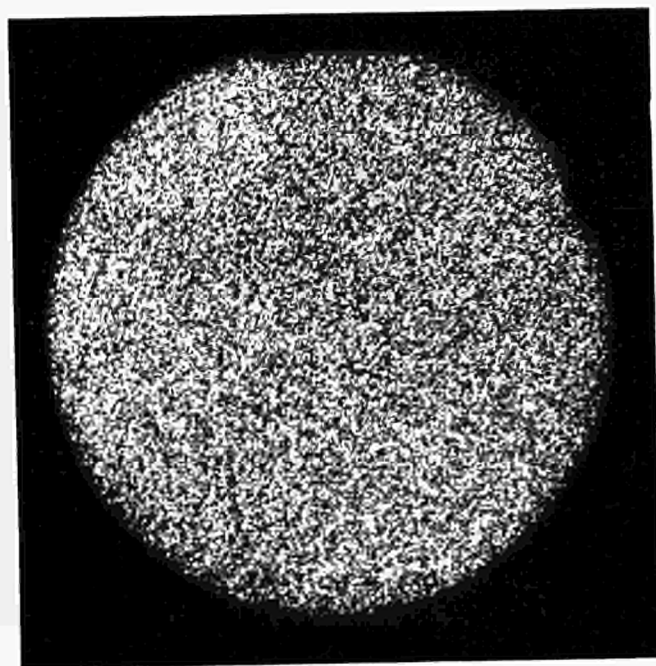


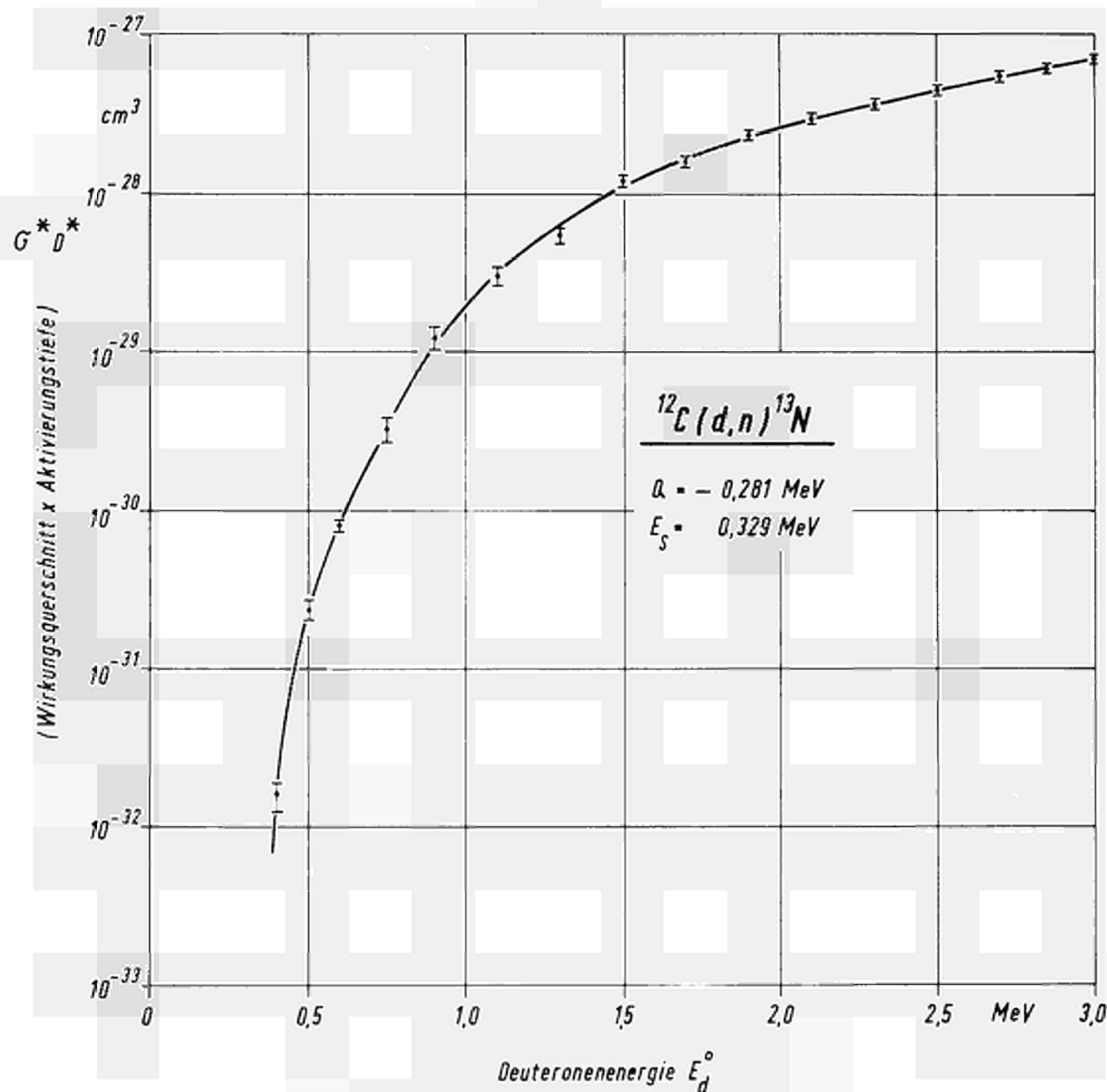
Abb. 1

$$\sigma^* D^* = \frac{A}{N_A \cdot I_d \cdot (1 - e^{-\lambda I})} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{M}{\rho_{Pr} \cdot H_A \cdot N_L} \cdot \frac{A}{I_d \cdot (1 - e^{-\lambda I})} \cdot \frac{1}{\sigma^* D^*} \quad (2)$$

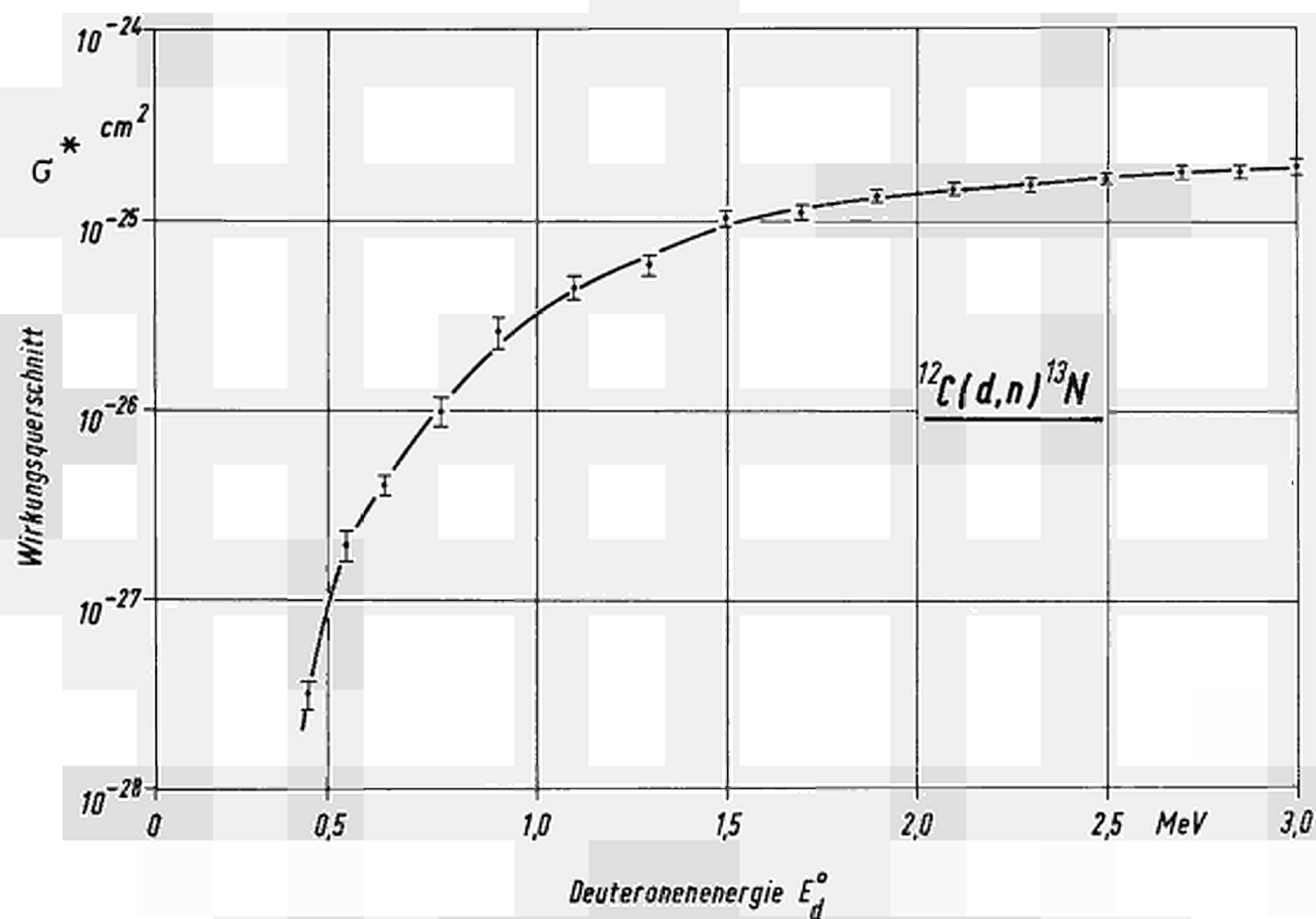
Besondere Aufmerksamkeit muss bei Aktivierungen mit geladenen Teilchen immer der Eichung gewidmet werden. Die Mitbestrahlung von Standards, die ja aus bekannten Gründen unter der Verwendung des Matrixelementes hergestellt sein müssen, schien uns nicht erfolgversprechend. Es fehlt im Prinzip ein kohlenstoffreies Silicium, so dass die Herstellung definierter Standards keine Aussicht auf Erfolg hatte. Wir haben deshalb der zweiten Möglichkeit den Vorrang gegeben und den totalen Wirkungsquerschnitt der Reaktion  $^{12}\text{C} (d,n) ^{13}\text{N}$  im Bereich von 0,4 bis 3,0 MeV möglichst genau bestimmt<sup>4)</sup>. Als Eichstandard wurde monokristallines Siliciumcarbid verwendet. Bei relativ zur Aktivierungstiefe dicken Proben ist ja die induzierte  $^{13}\text{N}$ -Aktivität proportional dem Produkt aus der Aktivierungstiefe  $D^*$  und dem über  $D^*$  gemittelten Wirkungsquerschnitt  $\sigma^*$ . Man erhält so die Messgrösse  $\sigma^* D^*$ , die nur für den Eichstandard in unserem Fall SiC, gilt (Bild 2). Bild 3 zeigt die Grösse  $\sigma^* D^*$  in Abhängigkeit von der Einschussenergie der Deuteronen. Über den differentiellen Energieverlust der Deuteronen in Siliciumcarbid haben wir dann die Aktivierungstiefe  $D^*$  mit dem Siemens Elektronenrechner DVA 2002 berechnet und damit die nun vom Probenmaterial unabhängige Grösse  $\sigma^*$  gewonnen. Den Verlauf des integralen Wirkungsquerschnittes in Abhängigkeit von der Einschussenergie  $E_d^0$  der Deuteronen zeigt das Bild (Bild 4). Der Wirkungsquerschnitt fällt für Deuteronenenergien  $< 0,8$  MeV steil bis zur Schwellenenergie  $E_s = 0,329$  MeV ab. Bei homogener Kohlenstoffverteilung in der Probe trägt dieser Bereich nur noch wenig zur Gesamtaktivität bei. Bei inhomogener C-Verteilung kann er natürlich Bedeutung erlangen.

Beim Beschuss von Silicium mit Deuteronen werden auch an der Matrix Kernreaktionen ausgelöst. Über eine (d,n)-Reaktion wird aus  $^{29}\text{Si}$  das  $^{30}\text{P}$ -Nuklid gebildet, während aus  $^{30}\text{Si}$  über eine (d,p)-Reaktion  $^{31}\text{Si}$  entsteht.  $^{30}\text{P}$  ist ein  $\beta^+$ -Strahler mit einer Halbwertszeit von 2,53 min und  $^{31}\text{Si}$  ist ein  $\beta^-$ -Strahler mit 157,3 min Halbwertszeit. Die Aktivität des  $^{31}\text{Si}$  haben wir als inneren Fluenzmonitor benutzt. Das aus dem  $^{12}\text{C}$  gebildete  $^{13}\text{N}$  mit einer Halbwertszeit von 10,05 min



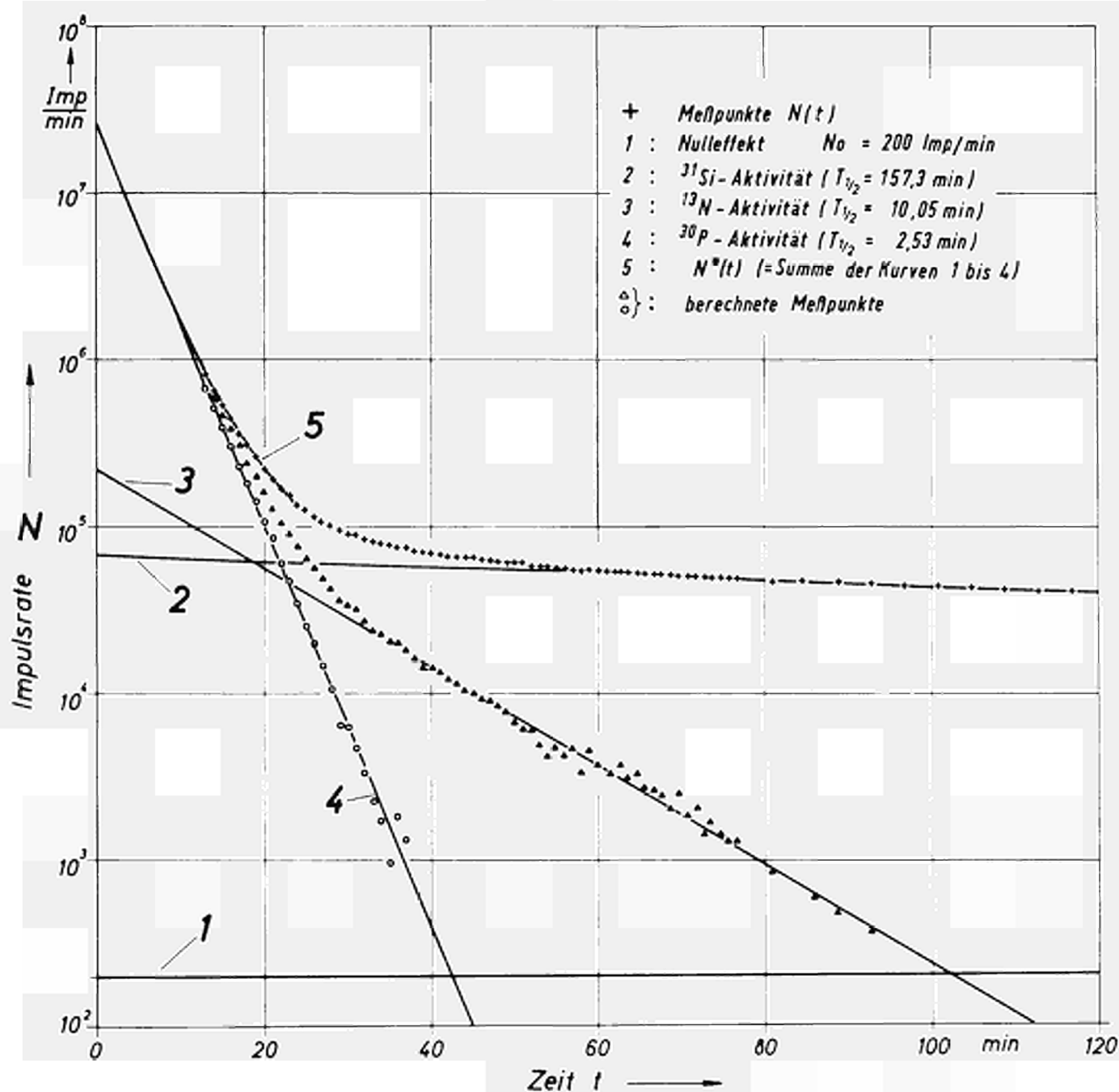
Die Größe  $G^{**}D^{**} = \int_0^{D^{**}} G(E_d) dD$  der Reaktion  $^{12}\text{C}(d,n)^{13}\text{N}$  für SiC in Abhängigkeit von der Einschussenergie der Deuteronen.  $D^{**} = \text{Reichweitendifferenz } R(E_d^0) - R(E_S)$ .

Abb. 3



Der über die Aktivierungstiefe  $D^*$  gemittelte Wirkungsquerschnitt  $G^*$   
der Reaktion  $^{12}\text{C}(d,n)^{13}\text{N}$  in Abhängigkeit von der Einschussenergie der Deuteronen

Abb. 4



Aktivierung von Kohlenstoff über  $^{12}\text{C}(d,n)^{13}\text{N}$   
 bei Bestrahlung von Si mit 3 MeV-Deuteronen

Abb. 5



wird von diesen Störaktivitäten eingeschlossen. Verfolgt man mit sinkender Einschussenergie der Deuteronen die Aktivitätsabnahme der drei Einzelaktivitäten, so ergibt sich die günstigste Einschussenergie zu  $E_d^0 = 2,0 \text{ MeV}$ . Bei dieser Energie liegen die Aktivitäten der beiden störenden Nuklide  $^{30}\text{P}$  und  $^{31}\text{Si}$  relativ zur Aktivität des  $^{13}\text{N}$ -Nuklids am niedrigsten. Es wird also bei 2,0 MeV die höchste Selektivität für die  $^{13}\text{N}$ -Aktivität erreicht.

Da die Halbwertszeiten genügend voneinander entfernt liegen, lässt sich der Kohlenstoff durch Analyse der Gesamtzerfallskurve ermitteln. Diese Analyse haben wir sowohl graphisch als auch mit dem Siemens-Elektronenrechner DVA 2002 durchgeführt. Bild 5 zeigt die Auflösung der Messkurve in die Einzelkurven, wie sie uns der Elektronenrechner lieferte. Die Messergebnisse werden dann gemäss der vorhin gezeigten Gleichung (2) (Bild 2) ausgewertet.

Für die Bestimmung des Kohlenstoffs im Halbleitersilicium waren verschiedene Gesichtspunkte massgebend :

1. Wie gross ist die Kohlenstoffkonzentration überhaupt ?
2. Wie ist die Verteilung über die Länge eines zonengezogenen Stabes ?
3. Welchen Einfluss hat das Sägen und Schleifen auf den Kohlenstoffgehalt ?

Um diese Fragen beantworten zu können, musste eine exakt gleichmässige Vorbehandlung der Proben erfolgen. Alle störenden Einflüsse von aussen mussten möglichst ausgeschlossen werden.

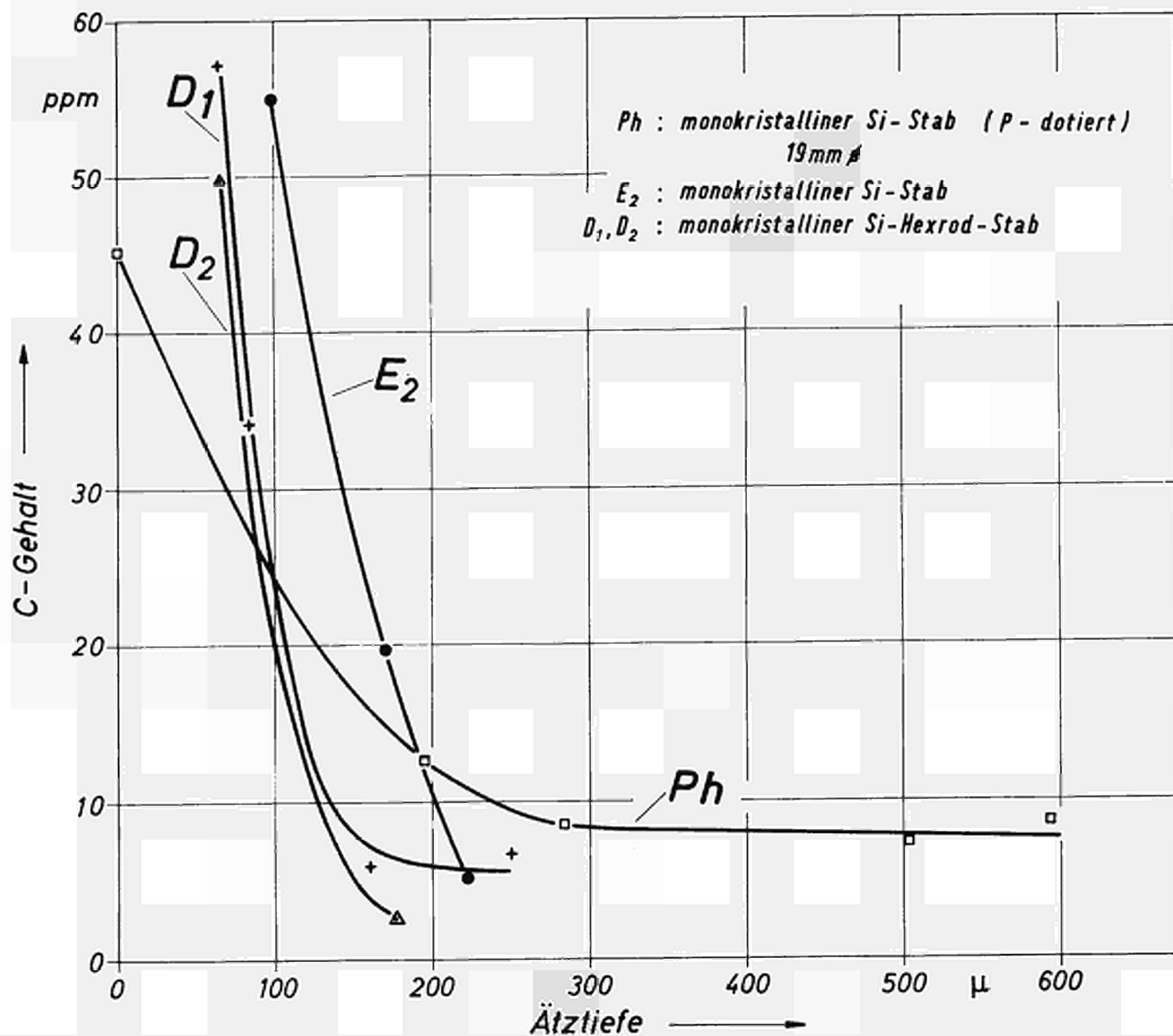
Die Stäbe wurden mit einer Diamantsäge in ca. 1 cm dicke Scheiben zersägt. Teilweise wurden die Scheiben beidseitig ca 50  $\mu\text{m}$  abge-

schliffen. Zur Entfernung der oberflächlich anhaftenden Verunreinigungen (Kühlöl vom Sägen) wurden die Scheiben zweimal in frischem Toluol ausgekocht. Zur Entfernung der beim Sägen und Schleifen entstandenen Damageschicht wurden die Proben chemisch geätzt.

Aus Untersuchungen (Bild 6) an gesägten und geschliffenen Siliciumscheiben ging hervor, dass von der bearbeiteten Oberfläche ca. 200  $\mu$ m abgeätzt werden müssen, um zu den echten Kohlenstoffwerten zu gelangen. Als Ätzmittel wird eine Mischung von 40%iger Flussäure und konzentrierter Salpetersäure im Verhältnis 1:1 verwendet. Bei der Aufstellung von Konzentrationsprofilen werden die Proben im Wechsel bestrahlt und geätzt.

Einige Mühe haben wir auf die Beantwortung der Frage verwendet, ob eine frische geätzte Siliciumoberfläche in der Lage ist,  $\text{CO}_2$  aus der Luft chemisorptiv zu binden, wodurch ja die wahren C-Werte verfälscht werden. Dazu wurden die Proben in einer Handschuhbox unter reiner Stickstoffatmosphäre geätzt, in eine zweite mit Stickstoff gefüllte Box umgeschleusst, dort auf den Targethalter montiert und dann, wieder unter Stickstoffatmosphäre, in die Targetkammer eingesetzt. Es liessen sich keine Unterschiede zu Proben feststellen, die an der Luft gehandhabt wurden. Vor der Aktivitätsmessung wurden alle Proben noch einmal in heisser Chromschwefelsäure gereinigt, um eventuelle oberflächlich anhaftende Verunreinigungen zu entfernen. Die induzierte  $^{13}\text{N}$ -Aktivität wurde mit einem abgeschirmten  $3 \times 3$  inch NaJ(Tl)-Bohrlochkristall gemessen. Um den Nulleffekt zu reduzieren und zugleich auch die Selektivität gegenüber der  $^{31}\text{Si}$ -Störaktivität zu verbessern, wurde mit einem Einkanaldiskriminator nur der 0,511 MeV-Annihilationspeak registriert. Eine erhebliche Verbesserung der Selektivität gegenüber der  $\beta^-$ -Aktivität von  $^{31}\text{Si}$  wurde noch dadurch erreicht, dass die Probe in einer Aluminiumhülse gemessen wurde. Die Dicke des Absorbers wurde so gewählt, dass die gesamte  $\beta^-$ -Strahlung zurückgehalten wird.

Um Inhomogenitäten der Bestrahlungen zu eliminieren haben wir die  $^{13}\text{N}$ -Aktivität auf die  $^{31}\text{Si}$ -Aktivität normiert. Der Fehler dieser Normierungsgrösse ergab sich zu  $\pm 4\%$ . Den Fehler der extrapo-

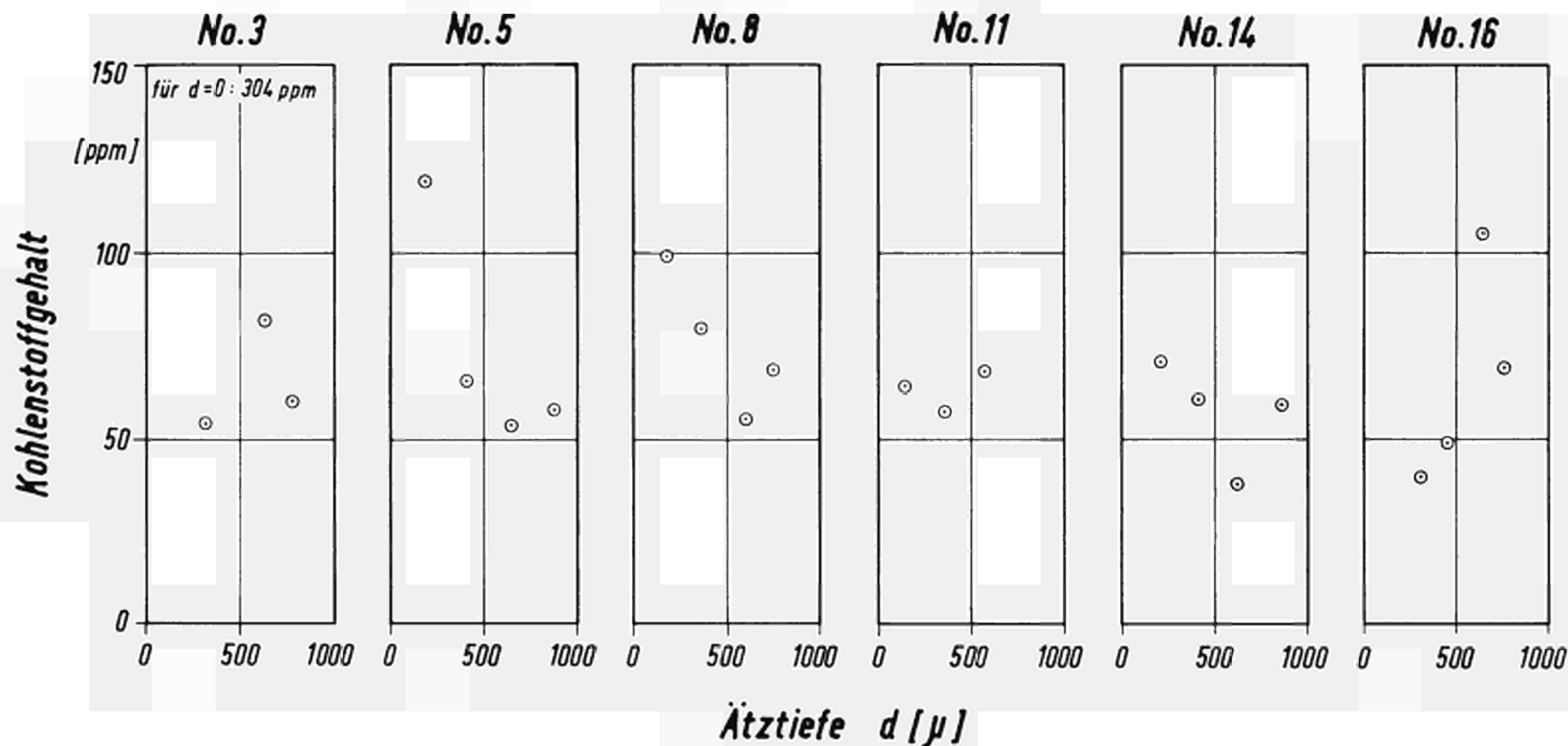
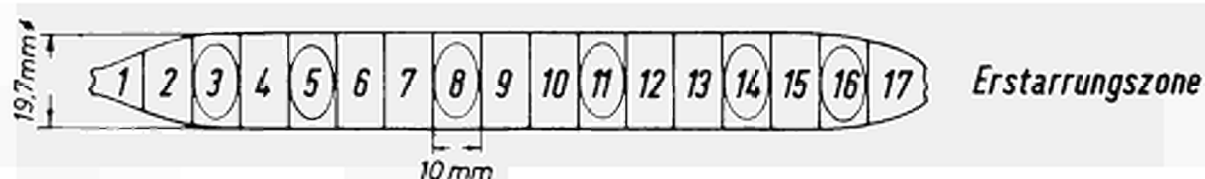


**C-Gehalt von gesägten und geläppten Si-Scheiben in Abhängigkeit von der Ätztiefe**

Stab: G Ph 02714

Zonen: 3

Typ: n



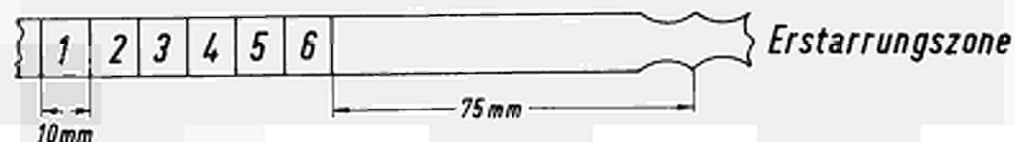
C-Gehalt eines 3-fach zonengezogenen Si-Stabes in Abhängigkeit von der Ätztiefe

Stab: 01216/2/10/5

Zonen: 11

Typ: p

Kristallqualität: 2



No.1

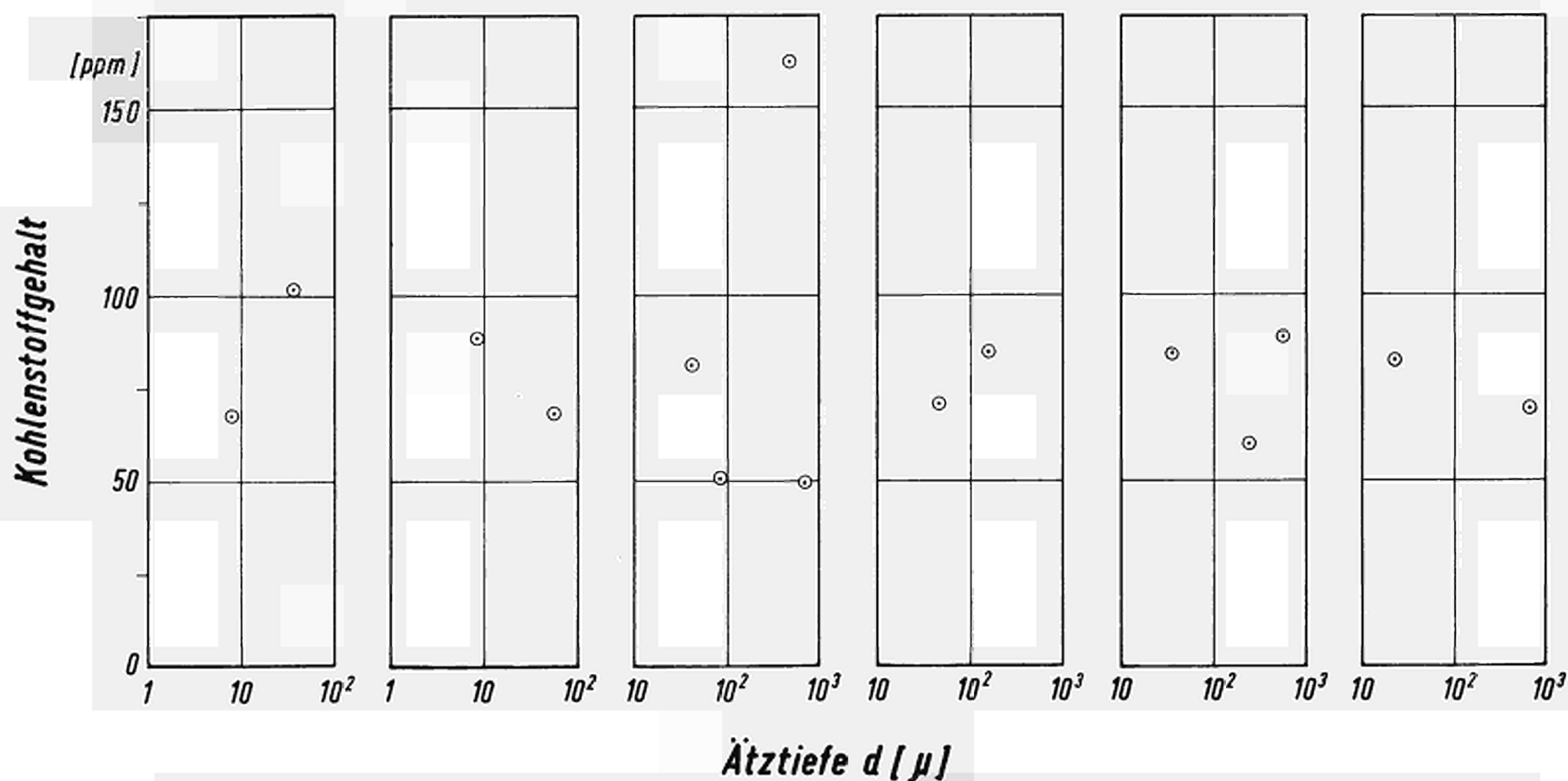
No.2

No.3

No.4

No.5

No.6



C-Gehalt eines 11-fach zonengezogenen Si-Stabes in Abhängigkeit von der Ätztiefe

lierten  $^{13}\text{N}$ -Aktivität schätzen wir auf  $\pm 3\%$ . Die Aktivität des Eichpräparates wird vom Hersteller mit  $\pm 5\%$  angegeben. Rechnet man für die Messung der Zählausbeute noch einen Fehler in gleicher Grösse hinzu, so ist für die Zählausbeute ein Fehler von  $\pm 10\%$  anzusetzen. Die Grösse  $G \cdot D$  ist mit einem Fehler von  $\pm 10\%$  behaftet. Mit diesen Werten ergibt sich der absolute Fehler der Einzelmessung zu  $\pm 15\%$ , während der relative Fehler  $\pm 5\%$  beträgt.

Die nächsten beiden Bilder (Bild 7 und 8) zeigen die Kohlenstoffverteilung in zonengezogenen Siliciumstäben längs der Stabachse. Der Kohlenstoff ist über die ganze Stablänge relativ gleichmässig verteilt. Dieser Befund steht im Einklang mit Untersuchungen unserer Herren Martin und Haas <sup>5)</sup>, die bei Zonenziehversuchen mit  $^{14}\text{C}$ -dotiertem Kohlenstoff nachweisen konnten, dass sich der Kohlenstoff bis auf einen bestimmten Pegel durch das Zonenschmelzverfahren aus dem Silicium entfernen lässt. Der Kohlenstoffgehalt der gesägten Oberfläche zeigt nach der Grundreinigung (zweimaliges Auskochen in Toluol) mit 304 ppm noch einen hohen Wert.

Die relativ hohen Werte (Bild 7 Nr. 5, 8 und 16; Bild 8 Nr. 3) sind vermutlich auf Nestbildung zurückzuführen.

Aufgrund unserer bisherigen Erfahrungen kann gesagt werden, dass der Kohlenstoffgehalt von Stab zu Stab verschieden ist. Er ist weitestgehend eine Funktion der Herstellungsbedingungen des einzelnen Stabes. Der endgültige Kohlenstoffpegel nach einer bestimmten Zahl von Zonenzügen ist weniger vom Grundkohlenstoffgehalt des Rohsiliciums als von den Versuchsbedingungen abhängig, d.h. in den Herstellungsapparaturen müssen alle Stellen ausgeschaltet werden, die eine Nachlieferung des Kohlenstoffs von aussen verursachen können.

Literatur

1. N. Schink, Solid-State Electron.: 8, 767-69 (1965)  
Z. Anal. Chem. 216, 319-22 (1966)
2. K.H. Neeb, H. Stöckert, Interner Versuchsbericht
3. E. Golling, R. Zagel, Interner Versuchsbericht
4. K. Wohlleben, E. Schuster, Radiochim. Acta, im Druck
5. J. Martin, E. Haas, Interner Versuchsbericht

## DISCUSSION

### Mr. BUSSIERE

Pouvez-vous nous donner les indications sur la reproductibilité des résultats obtenus par décomposition graphique ou numérique des courbes de décroissance ?

### Mr. SCHUSTER

Die graphische und rechnerische Extrapolation der  $^{13}\text{N}$ -Aktivität auf den Zeitpunkt  $t_0$  ergab gut übereinstimmende Werte.

Wir hatten anfänglich Schwierigkeiten. Nachdem wir aber einige Änderungen im Rechnungsprogramm vorgenommen hatten, war die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gut. Der Fehler lag bei  $\leq 1\%$ .

### Mr. CUYPERS

Avez-vous pu évaluer l'erreur de dosage dû au carbone déposé lors du bombardement de l'échantillon dans l'accélérateur, par exemple en ne faisant pas de decapage chimique.

### Mr. SCHUSTER

Zwischen den Diffusionspumpen und der Bestrahlungskammer des Beschleunigers befinden sich mit flüssigem Stickstoff gekühlte Fallen. Dadurch wird eigentlich eine Oelrückströmung verhindert.

Trotzdem wurde bei allen Proben die bestrahlte Oberfläche nach den Bestrahlungen, also vor der Aktivitätsmessung, 3 min mit heisser Chromschwefelsäure gereinigt. Ausserdem haben wir noch folgendermassen auf verschmutzte Oberflächen geprüft: Die Aktivität der bestrahlten Probe wurde über einen bestimmten Zeitraum (etwa 2 Halbwertszeiten von  $^{13}\text{N}$ ) gemessen und der C-Gehalt berechnet. Dann wurde von der bestrahlten Oberfläche eine dünne Schicht (ca. 5  $\mu\text{m}$ ) abgetragen. Die verbleibende Restaktivität wurde erneut gemessen und der C-Gehalt - unter Berücksichtigung des jetzt veränderten Wirkungsquerschnitts - berechnet. Die so ermittelten C-Gehalte differierten um ca. 10 % bis 15%. Wir finden, dass das eine genügende Übereinstimmung ist und eine verschmutzte Oberfläche ausschliesst.



Mr. TOUSSET

Ne doit-on pas craindre que la profondeur de la face irradiée enlevée lors d'une attaque chimique soit différente de celle de l'autre face ?

En accord avec Mr. ENGELMANN nous pensons que cette éventualité peut se produire.

Mr. SCHUSTER

Unterschiedliches Ätzverhalten bestrahlter und unbestrahlter Si-Oberflächen ist denkbar. Wir haben diesen Effekt nicht näher untersucht. Es ist für uns nur von untergeordneter Bedeutung. Wir haben bei der Aufstellung von Konzentrationsprofilen des Kohlenstoffs immer die Aktivität der gesamten Probe gemessen und dann vor der neuen Bestrahlung ca. 200  $\mu\text{m}$  von der bestrahlten Oberfläche abgetragen und auf die Abwesenheit jeglicher Aktivität geprüft. Ausserdem lagen unsere Ströme mit 1 bis 3  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  relativ niedrig, so dass die thermische Belastung der Probe nicht sehr gross war.

Mr. ENGELMANN

Pour reprendre la question posée par Mr. TOUSSET que vous avez dû mal comprendre, je voudrais vous préciser que tout récemment nous avons effectué plusieurs dizaines d'analyses d'oxygène dans du silicium et nous avons ainsi pu constater les phénomènes suivants :

- 1.) Si vous irradiez successivement le même échantillon afin d'y doser d'une façon non destructive l'oxygène, vous obtenez sur une série de 5 à 6 essais, 4 à 5 résultats parfaitement en accord et il arrive que l'une des valeurs trouvées est 10 à 100 fois plus forte que les autres, du moins pour des teneurs de l'ordre de la ppm. Or pour ce même type d'échantillon si vous ne décapez pas après irradiation, vous trouvez systématiquement une valeur 100 fois plus forte.

Ayant constaté cela à plusieurs reprises nous en avons déduit que le décapage chimique après irradiation n'est pas suffisant.

Le bombardement de la surface par des particules chargées, l'échauffement très important qui en résulte, modifiait la structure de la surface le rendant particulièrement résistante à l'attaque chimique.

Or le contrôle du décapage se fait évidemment en mesurant l'épaisseur globale enlevée. Ainsi il peut arriver que l'épaisseur totale décapée est de plusieurs dizaines de microns mais non la même sur les deux faces. La face irradiée étant très peu renouvée par rapport à l'autre. Aussi nous préconisons un décapage mécanique d'abord, contrôlé et suivi d'un lavage chimique.

- 2.) Il semble d'ailleurs que le problème du décapage après activation dans un faisceau de particules chargées est beaucoup plus délicat que l'on pourrait croire et nécessite de très grandes précautions, surtout quand on travaille dans le domaine des teneurs de l'ordre ou inférieur à 1 ppm.

Mr. HOLM

We have observed effects in germanium, similar to those described by ENGELMANN. In fact we can see the outline of the irradiated area during the etch. From 1 - 5  $\mu$  the etch is somewhat uniform but at depths greater than 10  $\mu$ , the etch is not uniform. Differences of a factor of 2 have been observed in some cases. These measurements are made by preserving part of the original surface with strips of inert plastic tape during the etch. A diamond stylus was drawn across the sample surface and the profile of the surface measured.

Mr. ALBERT

Je voudrais vous poser deux questions :

- 1) Comment pouvez vous dire qu'il n'y a pas influence d'une possible adsorption de  $\text{CO}_2$  en surface puisque vous observer un gradient de concentration en carbone entre la couche superficielle et les couches plus profondes de l'échantillon ?
- 2) Il me semble que vous ne nous avez pas montré de resultats de dosages correspondant à des concentrations en carbone plus faibles que 8 ppm. Ne croyez vous pas que si l'effet d'une absorption de  $\text{CO}_2$  en surface de vos échantillons est susceptible de correspondre à une teneur moyenne apparente de 2 ppm environ (par exemple) vous pouvez ne pas le soupçonner pour des teneurs de 8 ppm et à fortiori de 17 à 20 ppm ?

Je voudrais donner un exemple de l'importance que peut prendre le phénomène d'adsorption de  $\text{CO}_2$  en surface sur un dosage de faibles concentrations en carbone dans de petits échantillons (200 mg par exemple).

Si on effectue le dosage du carbone dans l'aluminium pur 99,999% après irradiation dans les photons  $\gamma$  et décapage de la surface on trouve des teneurs de l'ordre de 0,1 à 0,5 ppm.

Des expériences récentes de Thierry CHAUDRON, G. REVEL ont montré que si on veut doser le carbone dans ce même aluminium par combustion dans l'oxygène et chromatographie dans le microdoseur du laboratoire de Vitry (J. MONTUELLE, Th. CHAUDRON et DURAND) on trouve des teneurs apparentes en carbone de 20 à 30 ppm même en dégazant sous vide à 600°C l'échantillon avant la combustion.

Je pense que cette cause d'erreur peut être plus ou moins importante selon la nature du métal analysé, l'état de surface de l'échantillon et les traitements effectués juste avant le dosage, mais qu'elle existe dans de nombreux cas et sera difficilement éliminée dans les méthodes classiques de dosage.

C'est pourquoi je pense qu'en activation l'avantage le plus important pour ces dosages de gaz (et du carbone) est la possibilité de décaper l'échantillon après l'irradiation.

Mr. SCHUSTER

Das stimmt, denn wenn wir Proben haben mit niedrigeren Kohlenstoffgehalten, als wir untersucht haben, müssen wir dieses Problem noch einmal aufgreifen.



ANALYTICAL USE OF PROMPT NEUTRONS  
PRODUCED BY PULSES OF CHARGED  
PARTICLES

Max Peisach  
Southern Universities Nuclear Institute, Faure, South Africa

ABSTRACT

With accelerated protons or deuterons, nuclear reactions on light nuclides leading to the emission of prompt neutrons occur at relatively low energies. By measuring the neutron flight time from its point of generation to the point of detection, the various neutron energies may be resolved and used to identify the target nucleus while their yield is proportional to the content of the nuclide in the irradiated sample.

Using 3 MeV deuterons, methods are described for the determination of deuterium, carbon, nitrogen and oxygen in microgram quantities in gases. The relative standard deviation of the analytical results are between 3 and 4%. Sensitivities are below a microgram of the corresponding element.

With protons, the  $Q$ -values of the  $(p,n)$  reactions on the abundant isotopes of carbon, nitrogen and oxygen are so low that a 5 MeV proton beam does not generate any neutrons from them. On the other hand the heavier isotopes undergo  $(p,n)$  reactions thus enabling their isotopic concentration to be determined.

Similarly the time-of-flight spectrometry of neutrons from the reactions  $\text{Ca}(p,n)\text{Sc}$  on the various calcium isotopes has been used as a means of isotopic determination of calcium-43 and 48.

Possible extension of the technique to other analyses is discussed.

Ever since 1936 when Hevesy and Levi (1) used thermal neutrons to determine dysprosium in impure yttrium, the use of nuclear reactions to solve analytical problems has increased rapidly, especially those nuclear reactions which lead to a radioactive product. Activation analysis has become a field that is being studied widely and intensely, so that its shortcomings and limitations are becoming better known. Some of the shortcomings become evident

- (i) when the half-life of the product is very long, because the irradiation time required to produce sufficient radioactivity will be long, unless the reaction has a high cross section;
- (ii) when the half-life of the product is very short, because special methods of fast transfer to the counting assembly become necessary;
- (iii) when the detection efficiency of the radiation emitted by the product is poor.

The limitations of activation analysis make its application impossible

- (i) when the sample under investigation, contains other elements which yield the same radioactive product;
- (ii) when interfering radioactive nuclides cannot be separated and their radiation cannot be distinguished from that of the desired product;
- (iii) when the product is stable.

The measurement of the rate of decay of a radioactive product is only one form of using a nuclear reaction for analysis. Another method to arrive at the same result may be to measure the rate of formation of a product, as obtained from measurement of the prompt radiation or particles emitted in the nuclear reaction. This technique increases the scope of using nuclear reactions for elemental and isotopic analysis because it makes such methods independent of the radioactive decay properties of the product and has the advantage that the rate of accumulation of data remains virtually constant with time. The energy of a particle emitted in a nuclear reaction depends, among other parameters, on the energy of the incident particle so that charged particle beams, the energy of which can more readily be controlled and selected, offer an a priori advantage over neutrons and gamma-rays, for use in analysis. They suffer from the obvious disadvantage of lack of penetration and the extent to which they generate heat at the target.

Reactions induced by charged particles lead to the emission of a variety of prompt products, any of which can in principle be used for analysis. Frequently, however, it happens that the emitted product cannot conveniently be measured near its point of generation. It then becomes important to choose those that have sufficient penetration through matter to leave the irradiated region, viz., gamma-ray photons and neutrons. In this paper the use of prompt neutrons for

analysis is described.

The energy  $E_n$  of a neutron emitted from a nuclear reaction is determined by the Q-value of the reaction, the energy of the incident particle, E, and the angle,  $\theta$ , at which the neutron is emitted. From the kinematics of a nuclear reaction, the neutron energy is given by

$$\sqrt{E_n} = v \pm \sqrt{v^2 + w}, \quad (1)$$

where

$$v = \frac{\sqrt{m \cdot m_n \cdot E} \cos \theta}{m_n + M} \quad (2)$$

and

$$w = \frac{MQ + E(M-m)}{m_n + M}, \quad (3)$$

and the masses  $m$ ,  $m_n$  and  $M$  refer respectively to the incident particle, the neutron and the product nucleus. In any specific case, the emitted neutrons will have energies related to the Q-values pertaining to the corresponding excited states in which the product nucleus is left. It may then be possible to select some neutron energy for determining the concentration of a specific nuclide in an irradiated target, and any experimental method by which neutron energies may be determined could be suitable for analysis.

A convenient and accurate method for determining neutron energies is by the time-of-flight technique where the



time,  $t$  (nanoseconds), taken by a neutron to cover a distance,  $s$  (metres), is measured. Non-relativistically the relationship between the time-of-flight and the neutron energy is given by

$$t = \frac{72.3 \times s}{\sqrt{E_n}}, \quad (4)$$

where the constant includes the mass of the neutron and conversion units and  $E_n$  is given in Mev. Rewriting equation 4, the energy resolution may be shown to be

$$\frac{\Delta E_n}{E_n} = \left[ \left( \frac{E_n^{1/2} \cdot \Delta t}{36.1 \times s} \right)^2 + \left( \frac{2 \Delta s}{s} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (5)$$

where  $\Delta E_n$ ,  $\Delta t$  and  $\Delta s$  represent the uncertainties in the neutron energy, the flight time and the flight path respectively. From equation 5 it may be deduced that the energy resolution of the system will depend on the uncertainty in the flight path, which is usually small for paths of several metres, but largely on the precision in measuring the flight time. For a constant flight path, the energy resolution is best at lower energies.

With recent development in fast electronics, it has now become possible to measure short time intervals with a fair degree of precision. The flight time can be given by the interval between two pulses, marking respectively the start and the end of the flight. The signal marking the end of the flight

can be obtained from a pulse produced in a scintillation detector by the neutron. The signal marking the start of the flight may be obtained either from another prompt product of the reaction, with the consequent loss of efficiency introduced by the additional measurement, or by using a beam for irradiation that is pulsed at a known frequency, when the passage of the beam itself may be used to generate the required pulse. The application of neutron time-of-flight spectroscopy to analysis was first discussed by Peisach and Pretorius (2,3) when the latter course was followed, despite the fact that the duration of the pulse introduced an uncertainty in the flight time and constituted a limitation of the method. As a result, neutrons of the same energy, that should have taken the same flight time, arrived at the detector over a small time spread and were thus registered as an apparent group of neutrons.

### THE ELECTRONIC EQUIPMENT

A block diagram of the electronic equipment (4) is shown in Figure 1. Neutrons generated by the pulsed beam at the target were detected in an NE 213 liquid scintillation detector placed at a distance,  $\underline{s}$ , and an angle,  $\theta$ , from the target. The time of arrival of the pulsed irradiating beam on the target was given by a signal from a pickup probe placed near the target in the beam tube. The difference in time between the signal from the detector and that caused by the beam

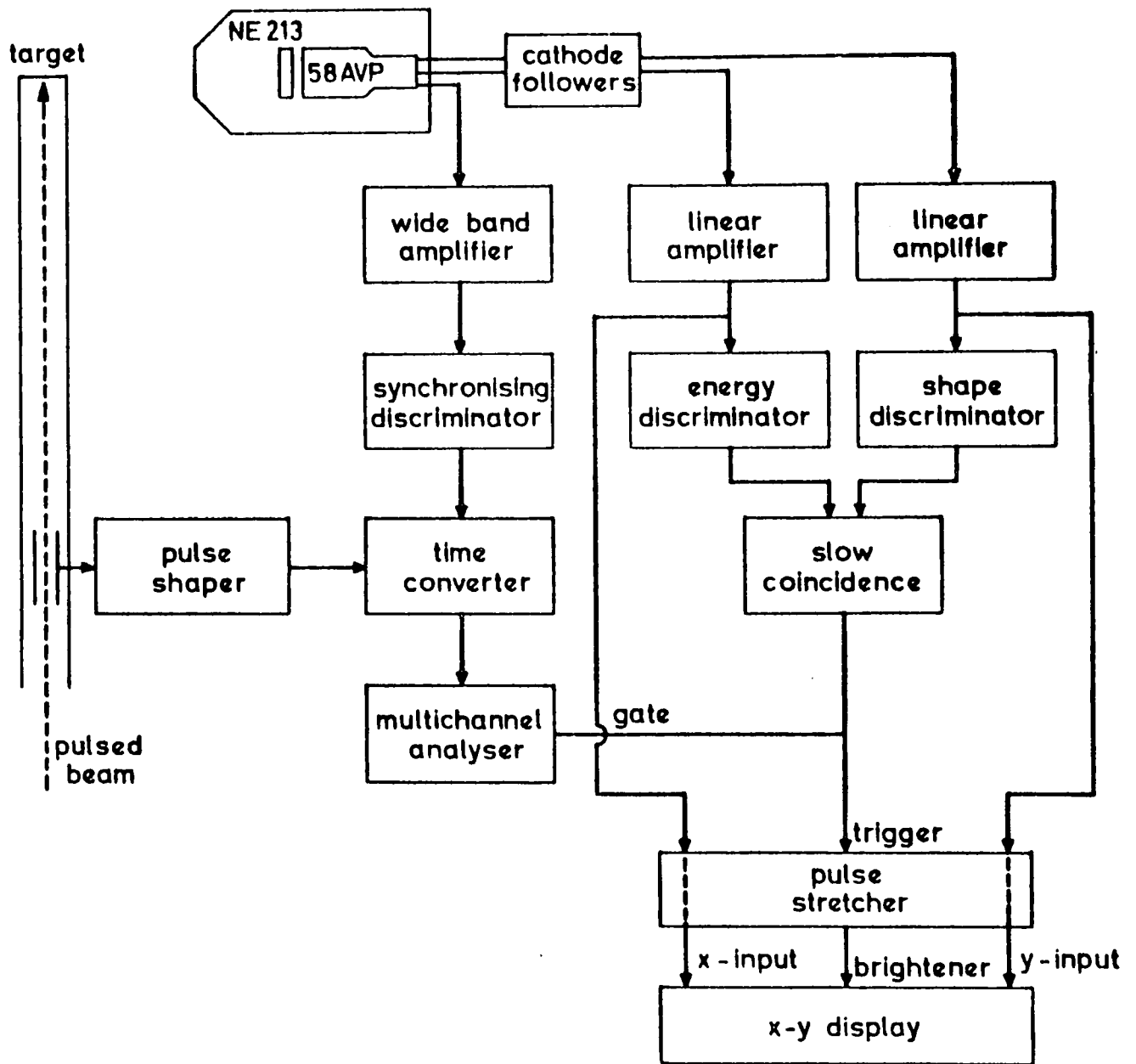


Figure 1 : Block diagram of the electronic equipment.

pulse was converted by the time converter to a pulse with amplitude proportional to time, and recorded by the multichannel analyzer. A current integrator (not shown in Figure 1) was set to accumulate a predetermined total current, and automatically switched off the measuring system when this value was reached.

Because the neutron detector was sensitive to gamma-rays as well as neutrons, signals caused by gamma-rays from whatsoever source were rejected by pulse shape discrimination (5) and low level electronic noise by the energy discriminator. The efficiency of the neutron detector was measured relative to that of a  $^{10}\text{BF}_3$ -filled neutron counter and is shown in Figure 2, from which it may be learnt that the relative efficiency falls rapidly for neutrons below 1 MeV and that the detection threshold for neutrons lies below about 700 keV.

#### ANALYSES USING PULSED DEUTERON BEAMS

When solids or liquids are irradiated with charged particle beams, the entire energy of the beam is deposited within a relatively short distance in the sample, thus generating high temperatures which are frequently sufficient to destroy the sample. Charged particle irradiations therefore usually require refractory targets or targets with very good cooling. This problem does not arise in the case of gases, and irradiation with charged particles can readily be carried out, provided the container has a sufficiently thin window through

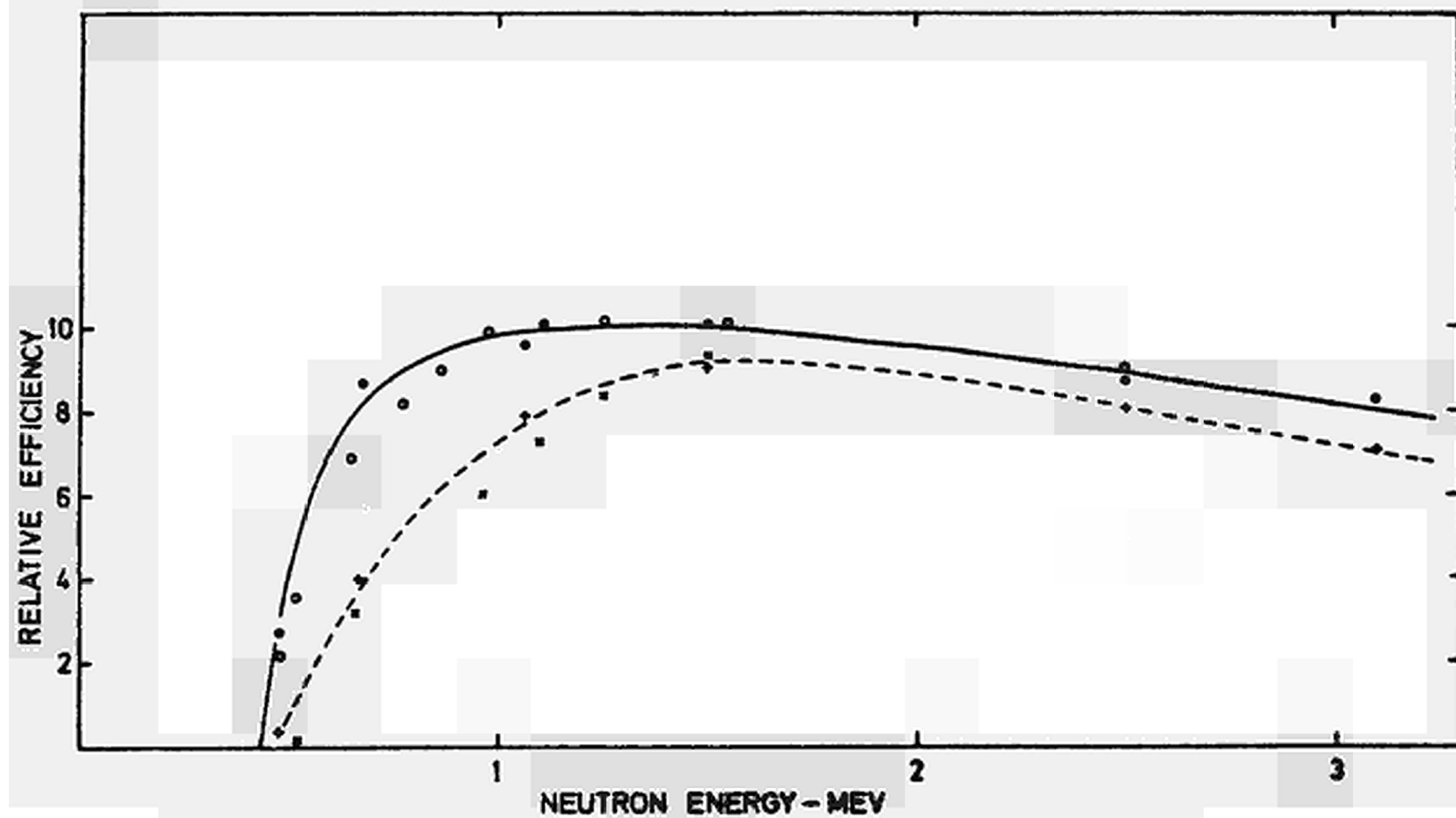


Figure 2 : Relative efficiency of the neutron counting assembly with pulse shape discrimination.

which the beam may enter. A diagrammatic sketch of the gas handling apparatus and the irradiation cell is given in Figure 3.

Because most (d,n) reactions are exoergic, neutrons may be expected to be produced from all components of a deuteron-irradiated sample. The extent to which neutrons from other sources would tend to decrease the usefulness of any analytical method, would depend on their relative energy and intensity. At comparatively low incident energies of deuterons, the Coulomb barrier of only the lightest elements are exceeded, so that interference from (d,n) reactions on other elements would be much reduced. The very important light elements carbon, nitrogen and oxygen are also those for which activation analysis methods are not very suitable. The determination of these elements in gases, by time-of-flight spectrometry of neutrons produced by a pulsed deuteron beam, was thus attempted.

Neutron energies that may be expected from the irradiation of  $^2\text{H}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$  and  $^{16}\text{O}$  with 3.0 MeV deuterons, are given in Table I. It is clear that the energies of neutrons from (d,n) reactions on deuterium, carbon-12 and oxygen-16 differ sufficiently to enable the neutron groups to be resolved, but difficulties may be expected from neutrons of nitrogen-14. Typical time-of-flight spectra obtained from mixtures of deuterium gas with hydrogen, oxygen, carbon dioxide and nitrogen with 3.0 MeV deuterons are shown in Figure 4 and from

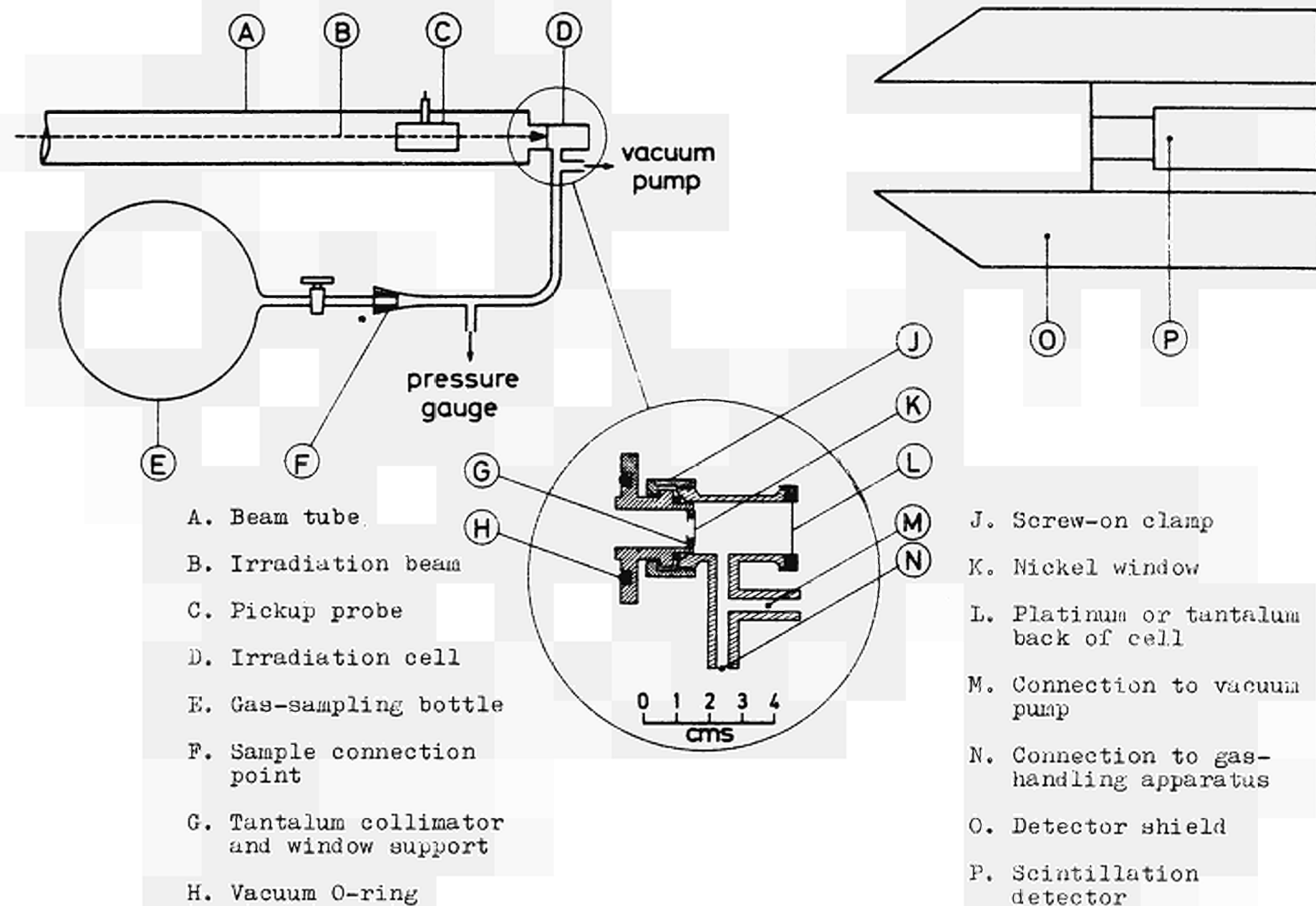


Figure 3 : Gas handling apparatus and irradiation cell.

TABLE I  
SOME NEUTRON ENERGIES FROM (d,n) REACTIONS  
 $E_d = 3 \text{ MeV}$                        $\theta = 30^\circ$

Target	$^2\text{H}$	$^{12}\text{C}$	$^{14}\text{N}$	$^{16}\text{O}$
Natural Abundance %	0.015	98.89	99.63	99.759
Q (d,n <sub>0</sub> ) MeV. ( <u>6</u> )	3.268	- 0.281	5.066	- 1.627
Neutron Energy MeV.				
n <sub>0</sub>	5.738	2.582	7.932	1.223
n <sub>1</sub>			2.771	0.685
n <sub>2</sub>			2.710	
n <sub>3</sub>			1.763	
n <sub>4</sub>			1.098	
n <sub>5</sub>			1.033	
n <sub>6</sub>			0.693	
n <sub>7</sub>			0.235	



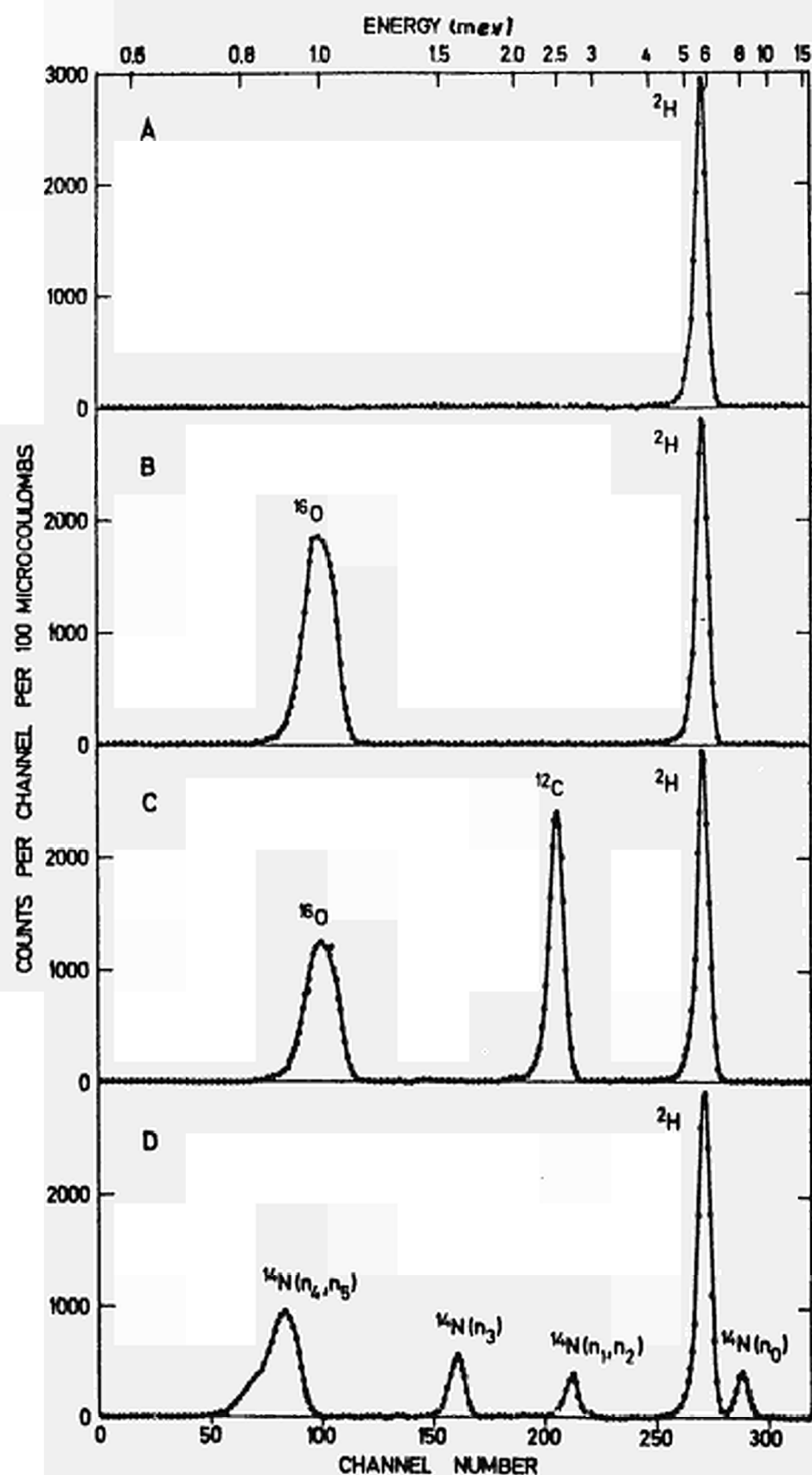


Figure 4 : Typical time-of-flight spectra of deuterium gas in hydrogen (A), oxygen (B), carbon dioxide (C) and nitrogen (D).

$E_d = 3.0 \text{ MeV}$ .  $s = 3 \text{ metres}$   $\theta = 30^\circ$

methane, oxygen and nitrogen with 3.5 MeV deuterons are shown in Figure 5. Because the spectra are based on time measurements, the channel number is proportional to the flight time, and hence the energy scale cannot be linear; as a consequence, peaks appear to be wider at lower energies.

From Figures 4 and 5 the neutron groups with energies listed in Table I may be identified, but correction has to be made for the 160 keV energy lost by the beam in passing through the nickel window of the gas cell (see Figure 3). A convenient reference to "zero" flight time in the spectrum may be obtained from the position of a peak produced by pulses, from gamma-rays generated at the sample, not entirely eliminated by pulse shape discrimination. Figure 6 shows such a peak in a spectrum obtained from a sample of pure nitrogen gas at about 100 mm. pressure. A spectrum obtained under the same conditions, but for which pulse shape discrimination was not used, is shown in the same figure, for comparison, and clearly illustrates that it would be futile to use such data for analysing gas samples containing smaller amounts of elemental nitrogen.

The curves in Figures 4 and 5 show that the counts registered under each peak in the spectrum can readily be integrated to be used as a measure of the content of the corresponding element in the bombarded sample. It should be noted that if nitrogen is present, the determination of carbon and oxygen will require correction for the inclusion of counts

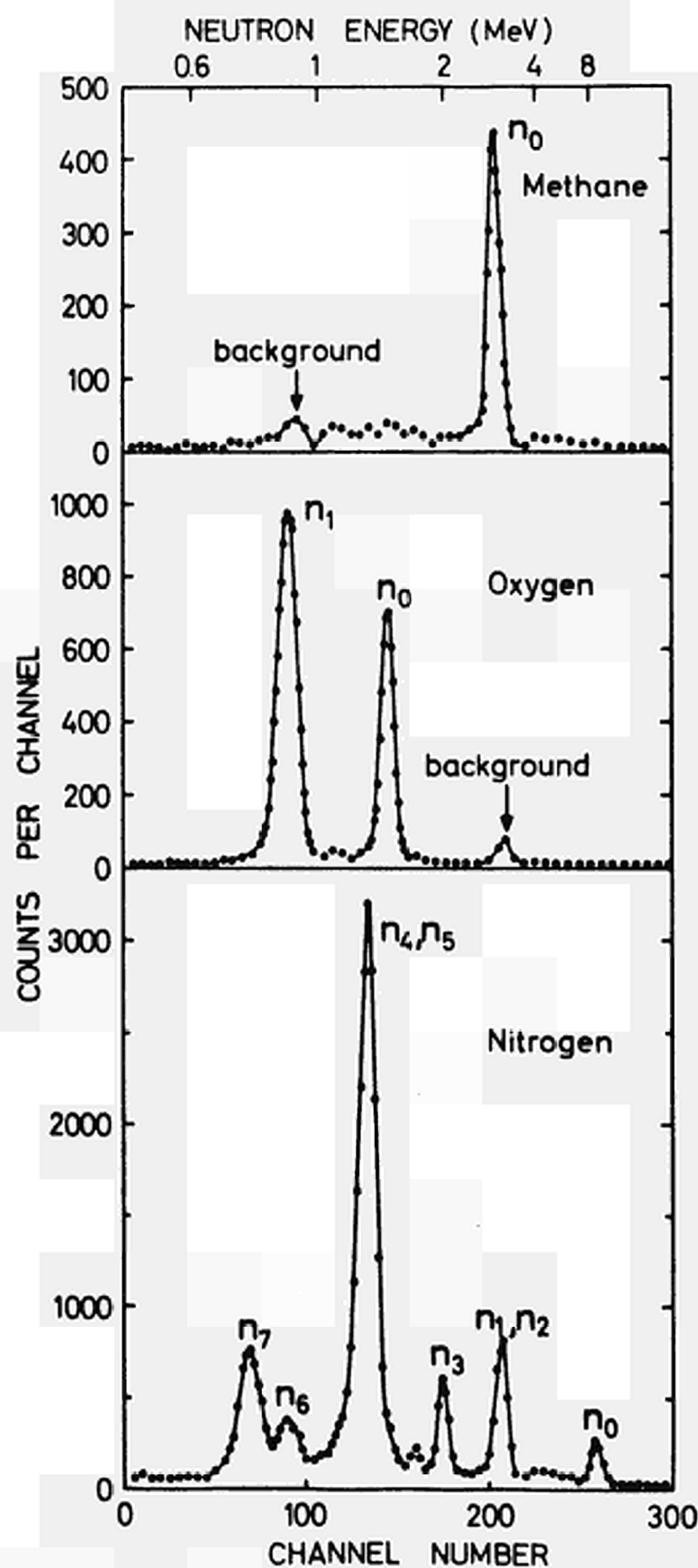


Figure 5 : Neutron time-of-flight spectra from methane, oxygen and nitrogen.

$E_d = 3.5$  MeV.  $s = 3$  metres  $\theta = 30^\circ$

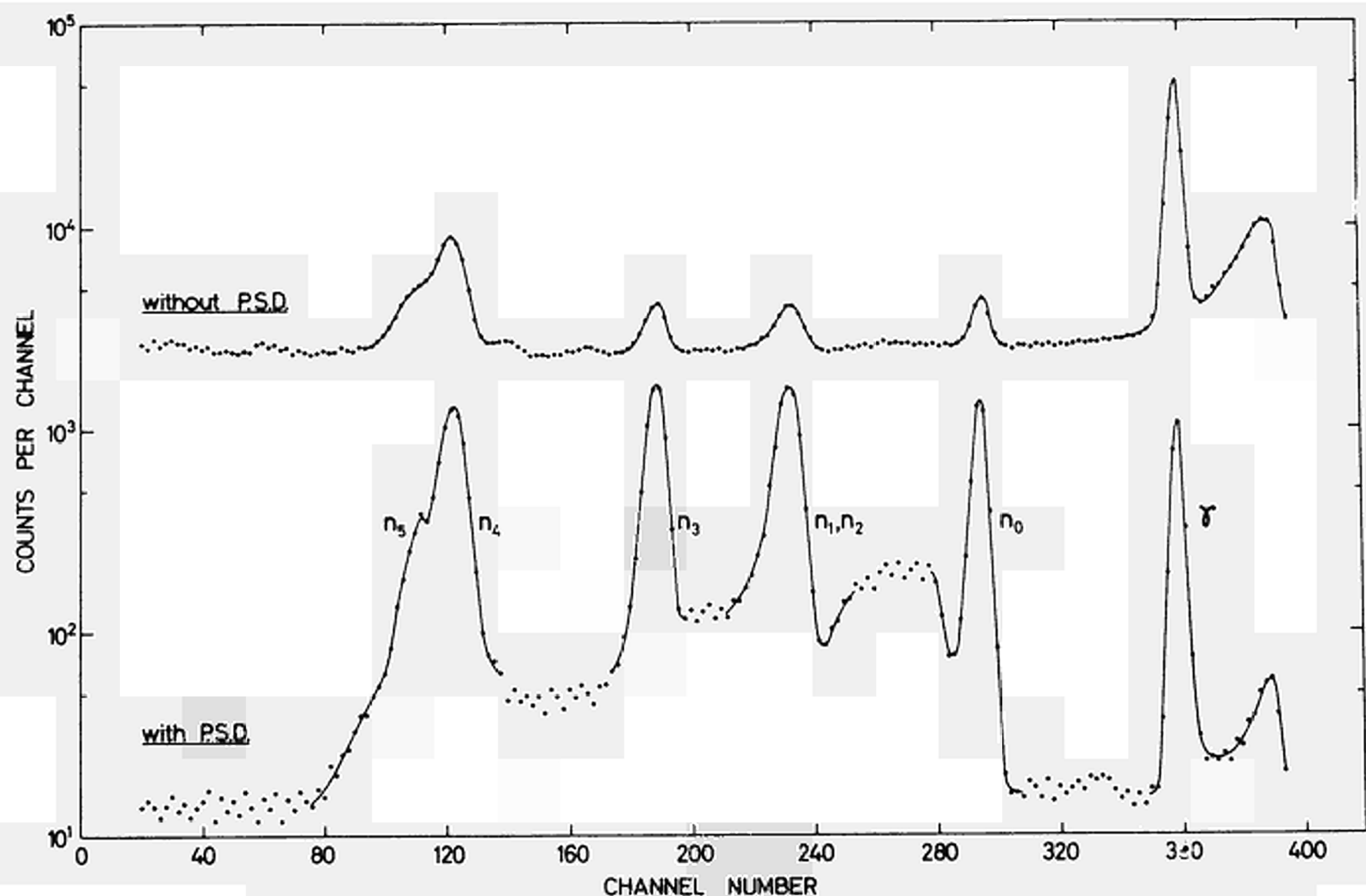


Figure 6 : Neutron time-of-flight spectra from nitrogen showing the effect of pulse shape discrimination. The peak due to gamma-rays not entirely discriminated against, is on the right in the lower spectrum.

from the  $^{14}\text{N}(n_1, n_2)$  and  $^{14}\text{N}(n_4, n_5)$  neutron groups respectively. Such correction can readily be determined, being proportional to the number of counts observed from the  $^{14}\text{N}(n_0)$  or  $^{14}\text{N}(n_3)$  neutron groups. This type of correction is needed for the analysis of mixtures of carbon-dioxide and nitrogen, when spectra such as shown in Figure 7 are obtained with 3.0 MeV deuterons and that shown in Figure 8 when the deuteron energy is 2.0 MeV.

The yield of any neutron group is a function of the number of target nuclei in the path of the beam. Accordingly a calibration curve can be obtained from a single gas chosen as reference and measured over a range of pressures. Such calibration curves were linear for elemental analysis of deuterium, carbon and nitrogen. In the case of oxygen, deviation from linearity became noticeable at pressures above 25 mm. due to the energy lost by the deuteron beam in the gas sample, when the reaction cross section was lower and the lower energy neutrons were measured with a lower efficiency. Figure 9 shows how correction for these effects yields a linear calibration line.

The results of determinations of deuterium, carbon, nitrogen and oxygen in gas samples have been reported (7,8). A typical set of results is given in Table II and a summary of different series of test analyses is given in Table III. The summary includes the value of the slope of the calibration line for each test and the observed mean neutron count per mm.

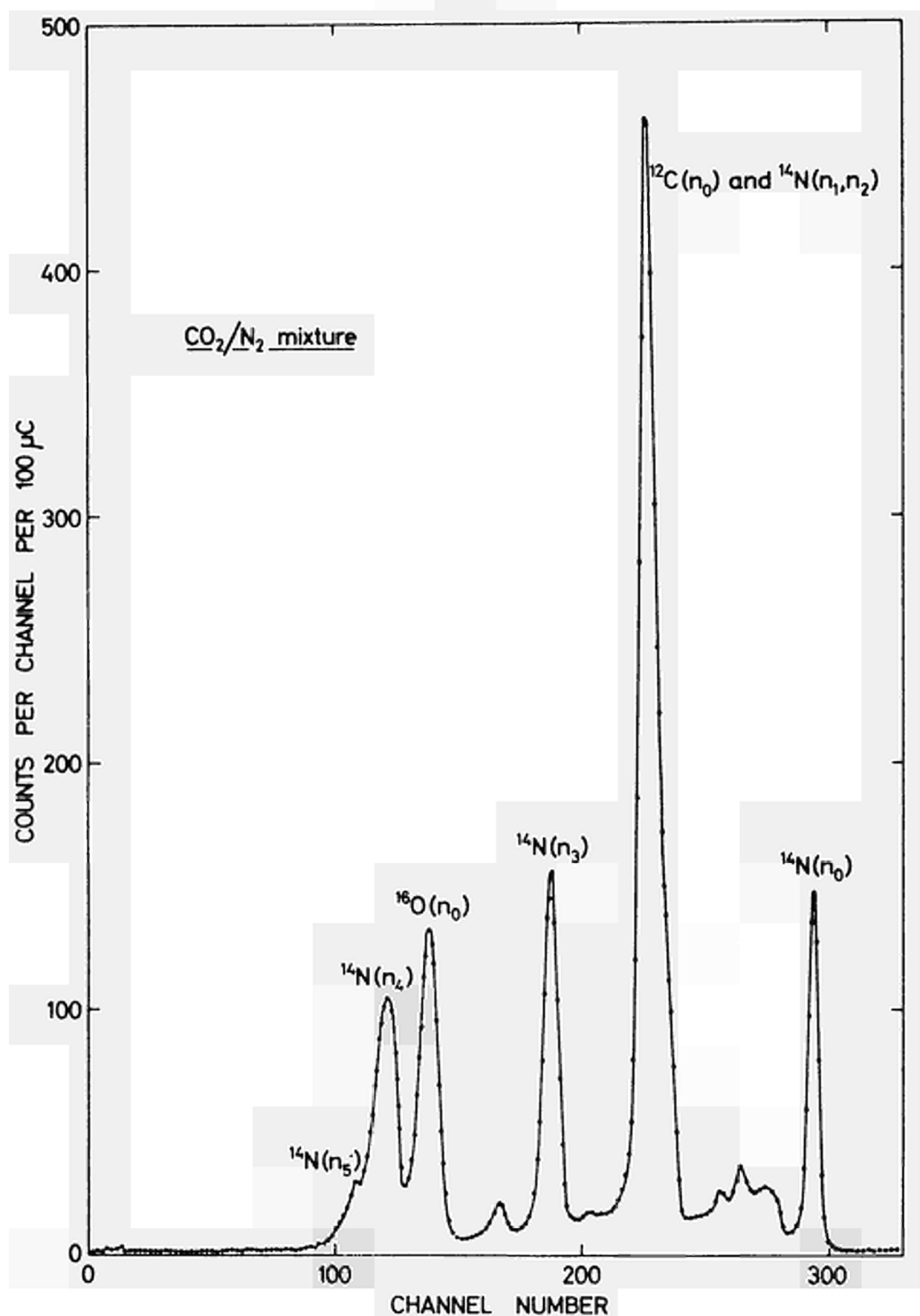


Figure 7 : Spectrum from a mixture of carbon dioxide and nitrogen showing that carbon and oxygen peaks are not resolved from  $(n_1, n_2)$  and  $(n_4)$  neutron peaks of nitrogen respectively.  $E_n = 3.0$  MeV.

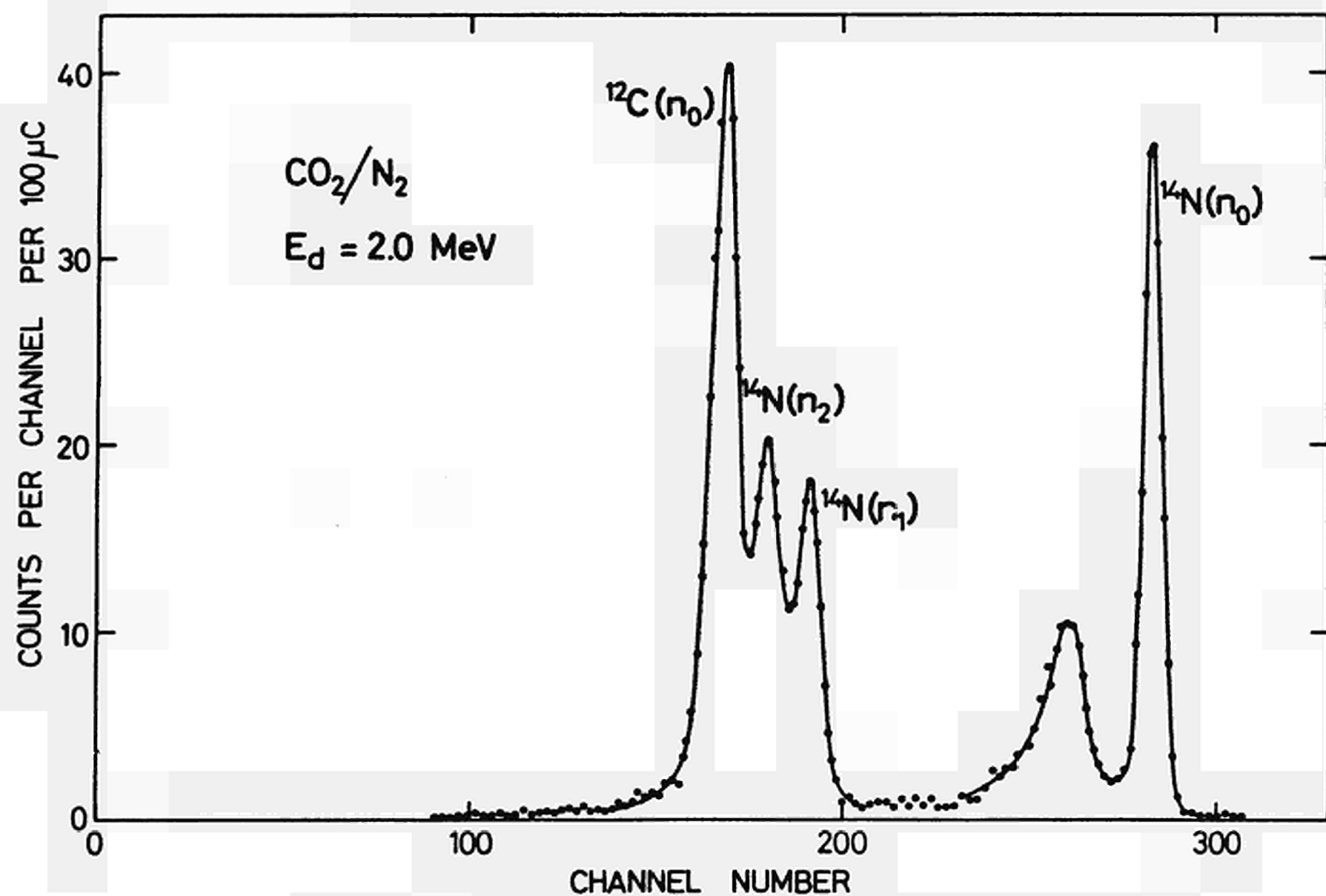


Figure 8 : Spectrum from CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixture obtained with 2.0 MeV deuterons.

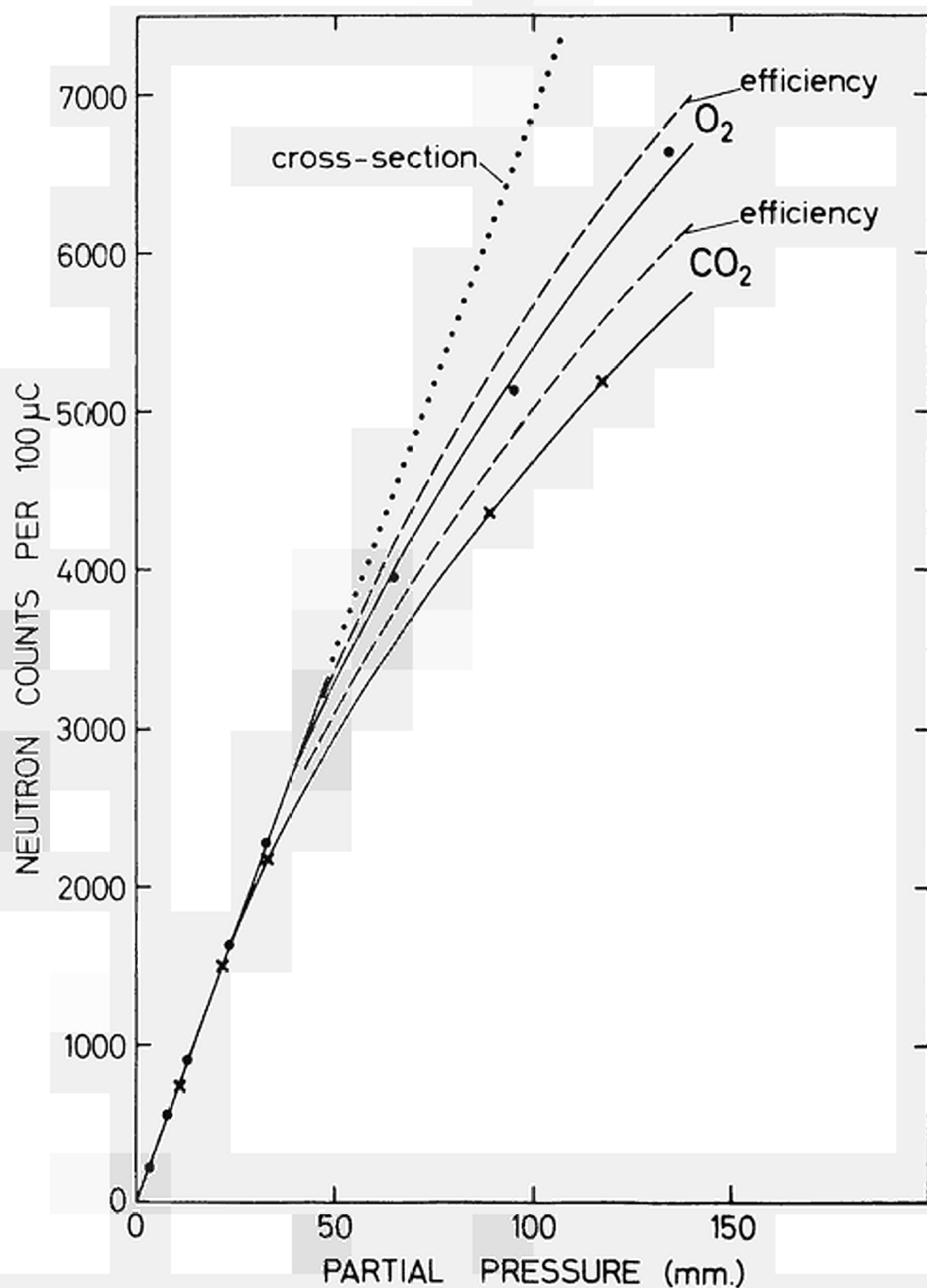


Figure 9 : The effect of energy loss on the neutron yield from oxygen. Observed values (solid line) are firstly corrected for decreased detection efficiency (broken line) and then for decreased reaction



TABLE II

SOME DETERMINATIONS OF CARBON IN CO<sub>2</sub>/CC

$$E_d = 3.0 \text{ MeV}$$

$$\theta = 30^\circ$$

Sample number	Total pressure in cell (20°C)		Error (B-A)	Relative error $100 \times (B-A)/A$	Neutron counts per 100 $\mu\text{C}$ N	Neutron counts per 100 $\mu\text{C}$ per mm. pressure N/A
	Known A mm.	Found* B mm.				
78	89.70	92.40	+ 2.70	+ 3.01	16315	181.88
79	37.75	37.53	- 0.22	- 0.58	6453	170.95
85	40.75	41.63	+ 0.88	+ 2.16	7190	176.45
86	82.60	85.36	+ 2.76	+ 3.34	15046	182.15
87	40.17	39.33	- 0.84	- 2.09	6776	168.67
88	91.92	92.45	+ 0.53	+ 0.53	16324	177.58
89	41.55	41.19	- 0.36	- 0.87	7111	171.15
90	89.00	88.80	- 0.19	- 0.21	15669	176.06
91	37.67	37.19	- 0.48	- 1.27	6391	169.65
92	89.85	88.35	- 1.50	- 1.67	15588	173.49
93	35.12	36.14	+ 1.02	+ 2.90	6202	176.57
94	91.20	87.48	- 3.72	- 4.08	15432	169.21
95	38.70	38.17	- 0.53	- 1.37	6567	169.69

\* Determined from  $^{12}\text{C}(n_0)$  count

Mean error = + 0.0038 mm. Hg.

Mean neutron count per 100  $\mu\text{C}$  per mm. total pressure = 174.12

Relative standard deviation =  $\pm 2.27\%$

TABLE III  
SUMMARY OF TEST ANALYSES ON GASES  
WITH 3 MeV DEUTERONS

Gas Mixture	Nuclide Determined	Number of Samples	Calibration*	Mean* Neutron Count	Mean pressure error mm.	Relative Standard Deviation
H <sub>2</sub> /D <sub>2</sub>	<sup>2</sup> H	15	421.5	419.2	- 0.020	± 3.4%
CO <sub>2</sub> /D <sub>2</sub>	<sup>2</sup> H	12	421.5	422.0	+ 0.003	± 3.5%
CO <sub>2</sub> /CO	<sup>12</sup> C	13	179.8	174.1	+ 0.004	± 2.3%
	<sup>16</sup> O	13	75.4	74.4	- 0.001	± 3.0%
CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	<sup>12</sup> C	9	174.3	168.9	- 0.003	± 2.6%
	<sup>14</sup> N	13	23.3	24.2	+ 0.004	± 4.5%
	<sup>16</sup> O	11	68.9	69.8	- 0.002	± 3.4%
	<sup>14</sup> N	10**	23.7	23.0	- 0.046	± 3.3%

\* Counts per mm. pressure per 100 microcoulombs

\*\* E<sub>d</sub> = 2.0 MeV.

pressure per 100 microcoulombs. In all cases the agreement between the two values is within the precision of the method. It is satisfying to note that the precision of the method is comparable with that of most methods using activation analysis.

The background spectrum (see Figure 10) consists of a prominent peak due to neutrons generated from carbon-12, from residual oil vapours deposited on the nickel window at the point of incidence of the beam. A small contribution from neutrons from oxygen-16 is also identifiable. The remaining continuum is produced by neutrons from a variety of sources and by those scattered into the detector. Heavy isotopes of carbon and oxygen probably also contribute to the neutron background. Spectra obtained from carbon dioxide enriched in oxygen-18 and in carbon-13 are shown in Figure 11.

The precision of a determination will clearly deteriorate as the sample size decreases. From a knowledge of the background count (see Figure 10) and the values in Table III it is possible to calculate the size of the smallest sample for which the standard deviation of the integrated count will be comparable with or a given multiple of the relative standard deviation of the method. Such values for carbon, nitrogen and oxygen are given in Table IV, from which it is clear that the method is capable of analysing microgram quantities of these elements. The limit for qualitative identification is considerably less; for example using 20 millicoulombs, 60 ng  $^{12}\text{C}$ ,

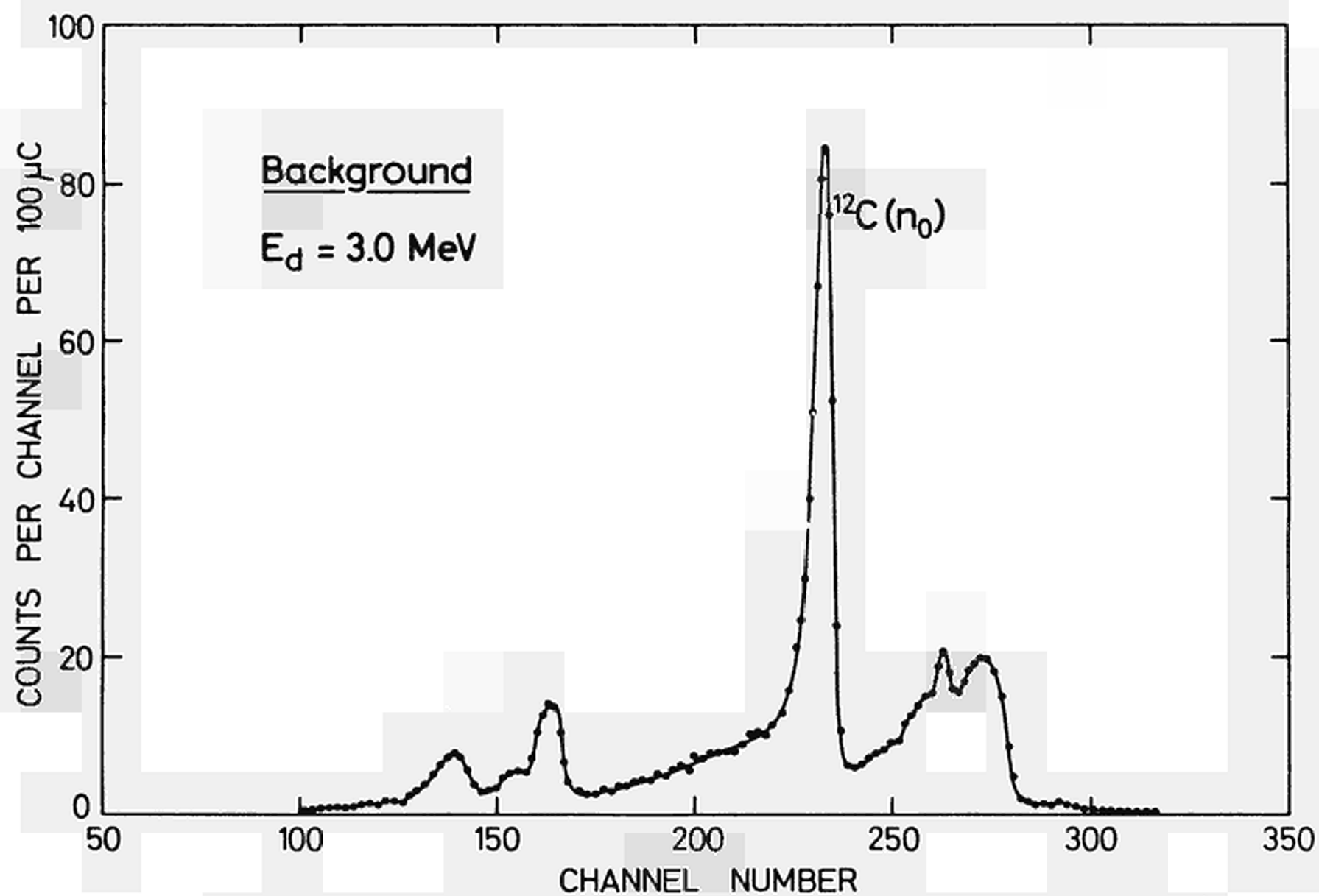


Figure 10 : Background spectrum obtained with 3.0 MeV deuterons.

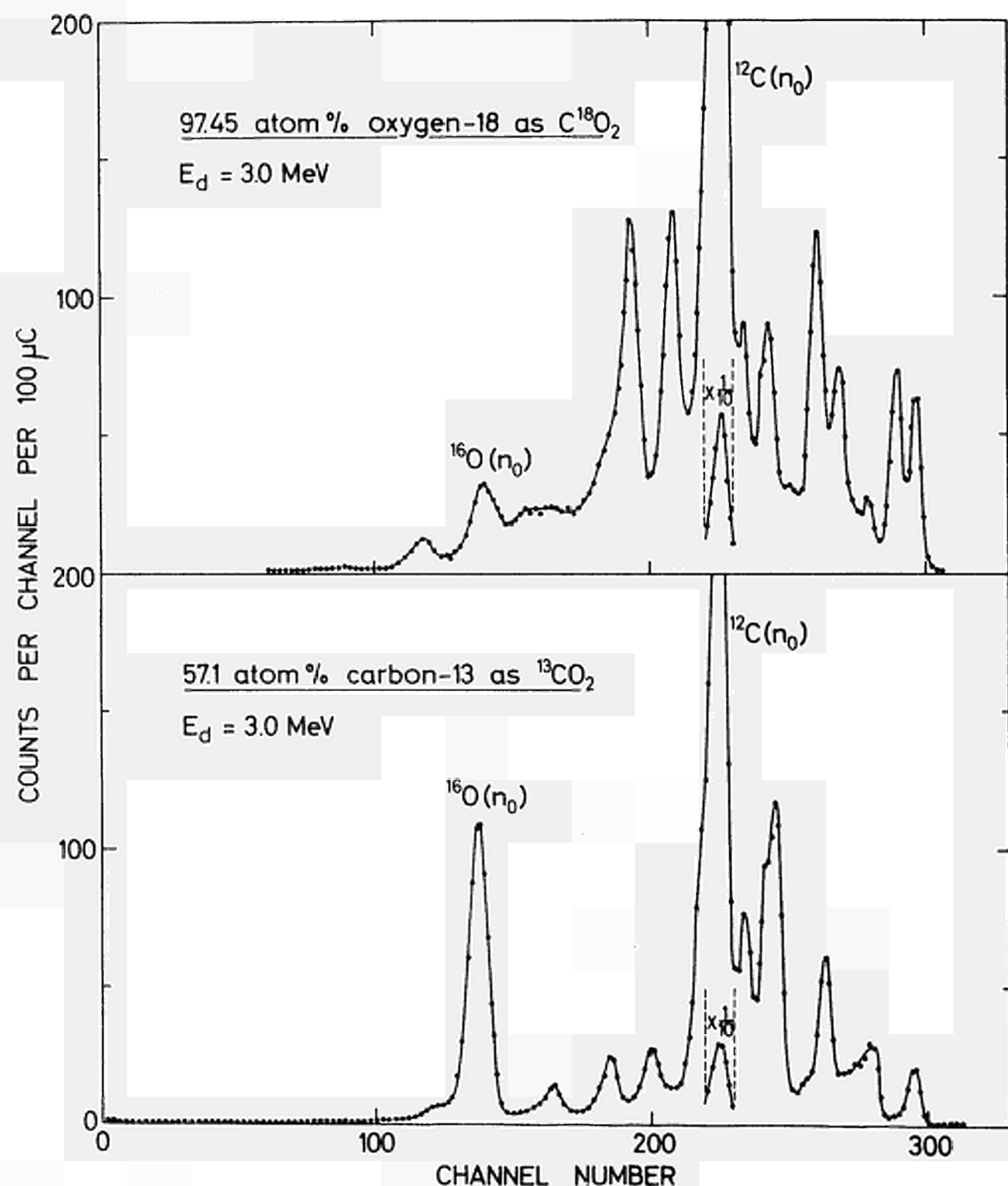


Figure 11 : Spectra obtained from carbon dioxide enriched in oxygen-18 (upper spectrum) and carbon-13 (lower spectrum).

TABLE IV

PRECISION LIMITS FOR ELEMENTAL ANALYSES

Relative Precision %	Total Current milli-coulombs	Micrograms per cm. <sup>2</sup> cross sectional area of beam		
		<sup>12</sup> C	<sup>14</sup> N	<sup>16</sup> O
± 3.0%	1	5.18	28.40	16.79
	2	3.46	16.67	10.75
	10	1.50	5.60	4.25
	20	1.06	3.67	2.92
± 10.0%	1	1.42	5.29	3.99
	2	0.98	3.49	2.71
	10	0.44	1.43	1.18
	20	0.31	0.99	0.82

200 ng  $^{14}\text{N}$  and 170 ng  $^{16}\text{O}$  per  $\text{cm}^2$  cross sectional beam area can be detected.

#### ANALYSIS USING PULSED PROTON BEAMS

Like deuterons, protons can be used for the analysis of gases, but unlike (d,n) reactions, most (p,n) reactions are endoergic. It thus becomes possible to use the energy of the irradiation beam as an additional parameter, not only to vary the energy of the emitted neutron, but also to control the total neutron emission from the sample by preventing the occurrence of nuclear reactions of lower Q-value. In this way the number of neutrons scattered into the detector is decreased and the general background against which the measurements have to be made, is smaller. A typical background neutron time-of-flight spectrum obtained with 5.0 MeV protons is shown in Figure 12. The general appearance of the spectrum is the same as that obtained with deuterons, but its intensity is much less.

The energies of neutrons that may be expected from (p,n) reactions on the isotopes of carbon, nitrogen and oxygen are given in Table V. From the table it is clear that no neutrons can be generated from the abundant lighter isotopes  $^{12}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$  and  $^{16}\text{O}$  by proton beams of energy less than 5.931 MeV. It is also clear that in samples enriched in any of the heavier stable isotopes of these three elements, suitable neutron energies are expected, which would make their determination

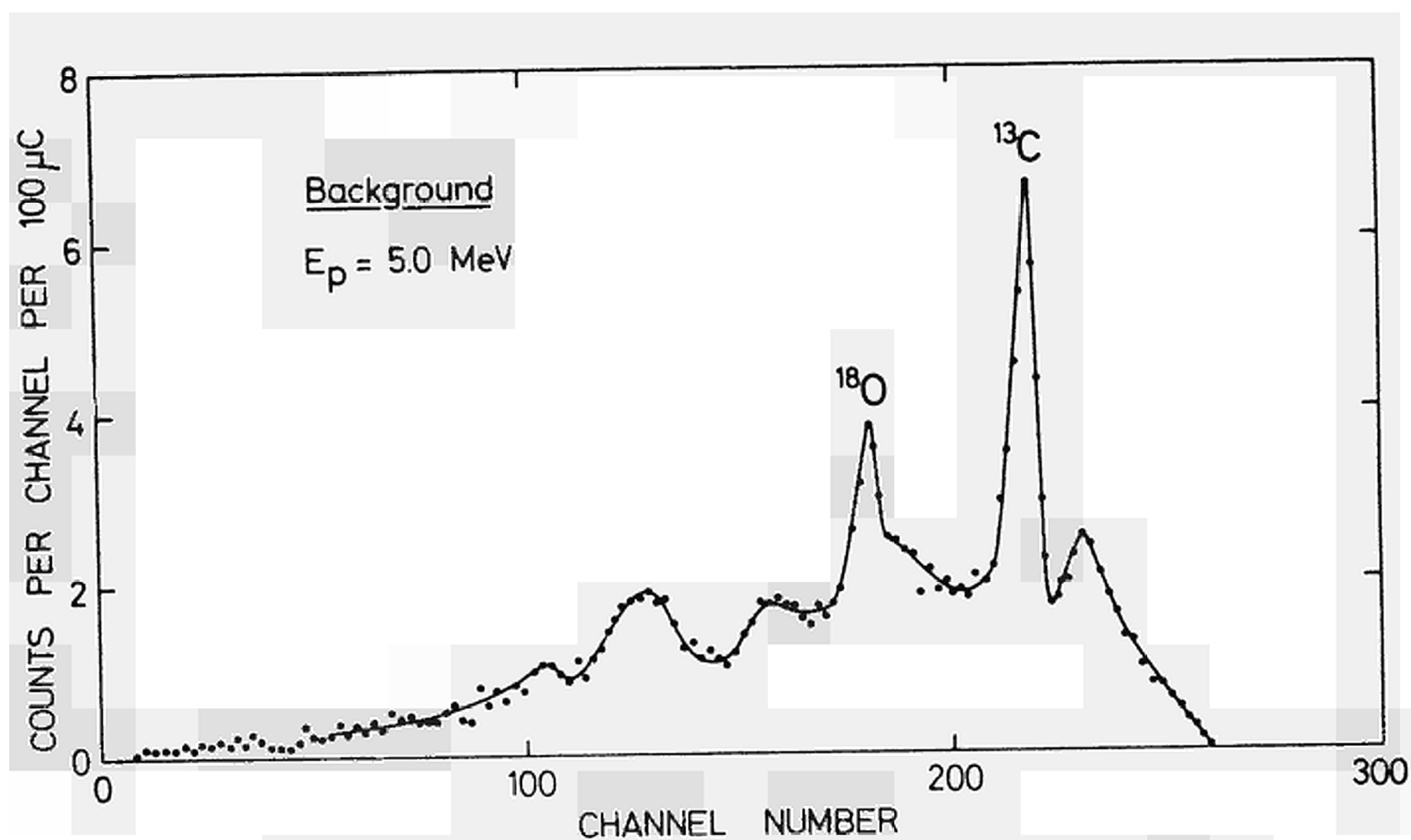


Figure 12 : Background spectrum obtained with 5.0 MeV protons.



TABLE V

NEUTRON ENERGIES FROM SOME (p,n) REACTIONS

$$E_p = 5.0 \text{ MeV}$$

$$\theta = 0^\circ$$

Target	Natural Abundance %	Q-value (p,n) MeV ( <u>6</u> )	Neutron energy MeV
$^{12}\text{C}$	98.89	-18.390	-
$^{13}\text{C}$	1.11	- 3.004	1.941 ( $n_0$ )
$^{14}\text{N}$	99.63	- 5.931	-
$^{15}\text{N}$	0.37	- 3.543	1.381 ( $n_0$ )
$^{16}\text{O}$	99.759	-16.431	-
$^{17}\text{O}$	0.037	- 3.544	1.390 ( $n_0$ ) 0.854 ( $n_1$ )
$^{18}\text{O}$	0.204	- 2.450	2.495 ( $n_0$ ) 1.555 ( $n_1$ ) 1.445 ( $n_2$ ) 1.406 ( $n_3$ ) 1.361 ( $n_4$ ) 0.744 ( $n_5$ ) 0.288 ( $n_6$ )

possible. Time-of-flight spectra of the neutrons obtained from the proton irradiation of carbon dioxide enriched in oxygen-18 and in carbon-13 and of ammonia gas enriched in nitrogen-15 are shown in Figure 13. As before, the energy of each neutron group is about 160 keV lower than that given in the table. From the relative heights of the peaks in the spectra and from the neutron energies, little mutual interference is expected between oxygen-18 and carbon-13, nor is nitrogen-15 expected to cause interference in the determination of either of the other two nuclides (unless it is present in relatively enriched quantities in the sample under investigation). However, because the yield of  $^{15}\text{N}(n_0)$  neutrons is so low relative to those of oxygen-18, comparatively small amounts of oxygen-18 could seriously hinder the determination of nitrogen-15.

The determination of the isotopic concentration of oxygen-18 in gases has been fully reported elsewhere (9). The relative standard deviation was found to be  $\pm 3.4\%$ . With a maximum total current of 20 millicoulombs, about 280 ng./cm.<sup>2</sup> beam area could be measured. If a lower precision of  $\pm 10\%$  is acceptable, the lower limit may be decreased to 80 ng./cm.<sup>2</sup>, but only some 900 ng./cm.<sup>2</sup> of carbon-13 could be similarly determined. The sensitivity limit for detecting oxygen-18 qualitatively is about 16 ng./cm.<sup>2</sup>

To apply this technique to other elements, it may be useful to refer to the diagrammatic representation of the

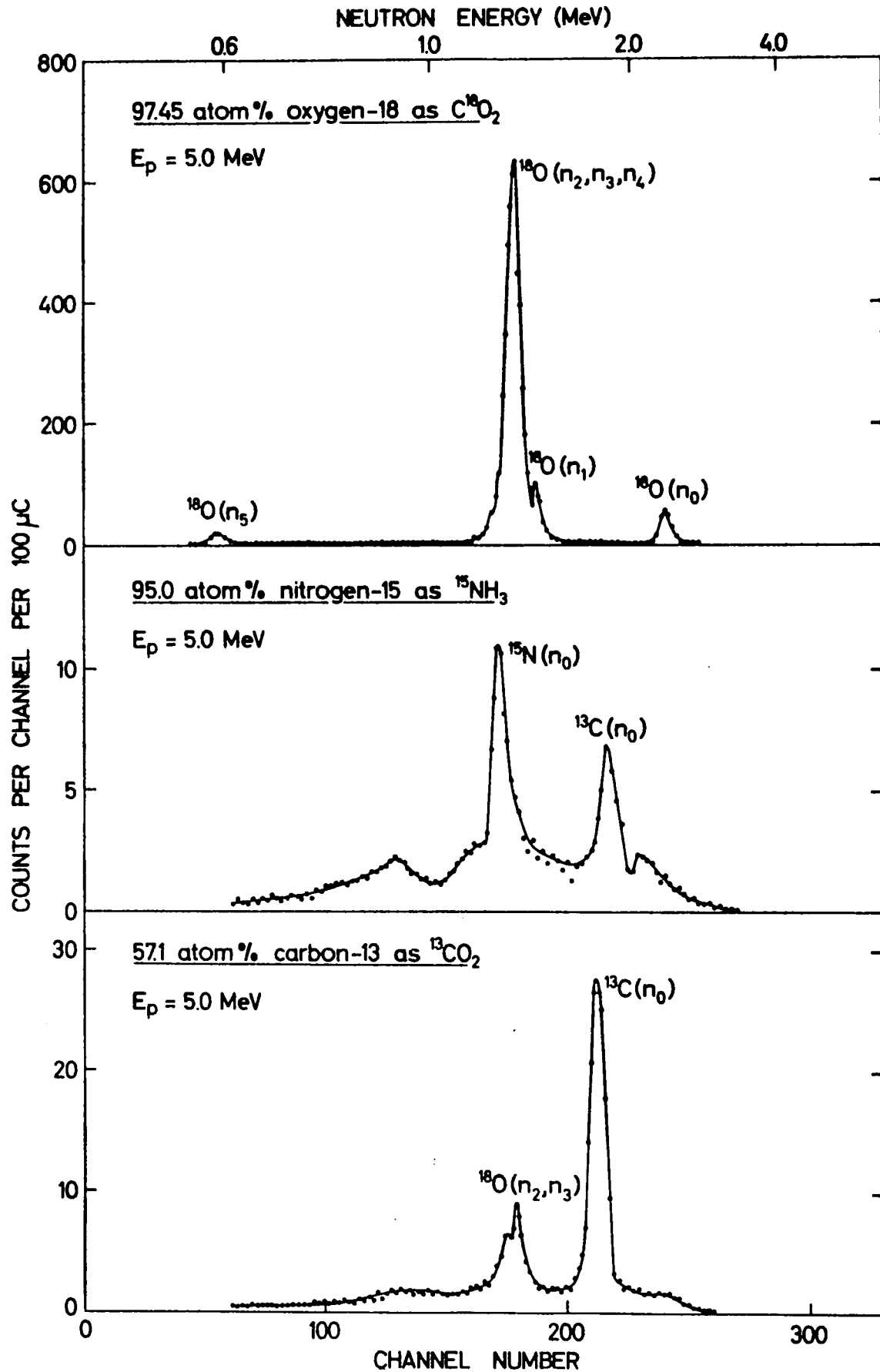


Figure 13 : Neutron time-of-flight spectra from carbon-13, nitrogen-15 and oxygen-18 irradiated with 5 MeV

Q-values ( $>-5$  MeV) for the  $(p, n_i)$  reactions on elements with  $Z < 20$ , shown in Figure 14. The calculated Coulomb barrier for each nuclide is shown as a wavy line. Stable nuclides that are not listed are those for which the Q-value of the  $(p, n_0)$  reaction is less than  $-5$  MeV. From this diagram many potential uses of this technique can be found, and possible sources of interference can be identified and avoided. Furthermore, provided suitable targets can be produced, the method may readily be adapted to the analysis of solids and to elements of higher atomic number. One such case is the isotopic analysis of calcium isotopes.

With proton energies below 6.7 MeV the only heavy isotopes of calcium from which a measurable neutron yield may be expected are those of mass numbers 43, 44 and 48; the low natural abundance of calcium-46 (0.0033%) makes it unlikely that the relative neutron yield from this isotope would be appreciable. At proton energies below 4.7 MeV calcium fluoride targets could be used for the isotopic determination (10) either of calcium-43 or 48, because the neutron detection threshold of about 700 keV is then too high for detecting neutrons from the reactions  $^{19}\text{F}(p, n)^{19}\text{Ne}$  and  $^{44}\text{Ca}(p, n)^{44}\text{Sc}$ . Time-of-flight spectra of neutrons emitted from natural calcium fluoride and from enriched targets of calcium-43 and calcium-48 by 4.5 MeV protons are shown in Figure 15. By integrating the counts from  $^{43}\text{Ca}(n_0, n_1)$  and  $^{48}\text{Ca}(n_1-n_5)$  neutrons the concentra-

# (p,n) REACTIONS

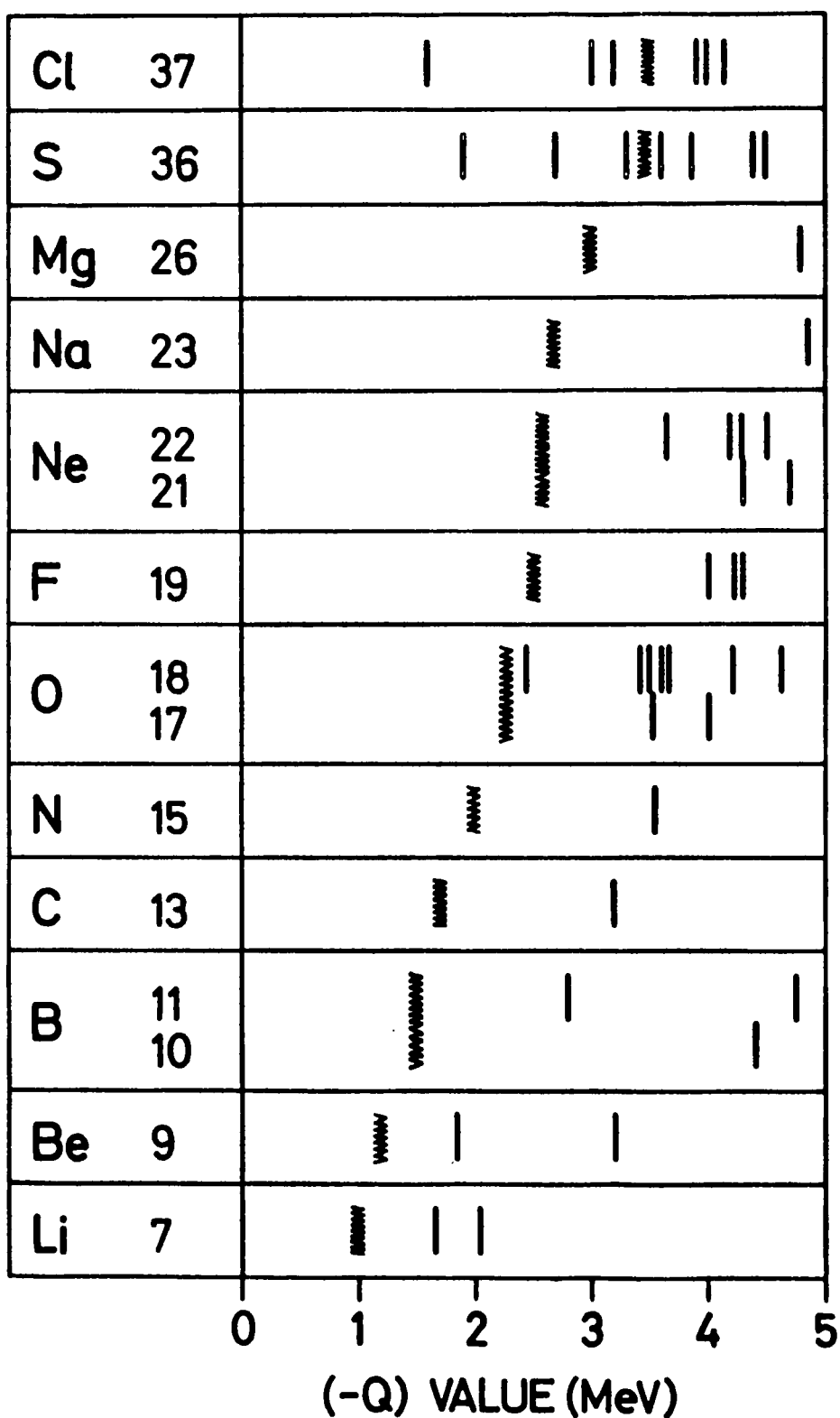


Figure 14 : Q-values for (p,n) reactions to different excited levels in the product nucleus, for stable nuclides with  $Z < 20$ , and for Q-values  $> -5$  MeV. The wavy line represents the calculated Coulomb barrier for each nuclide.

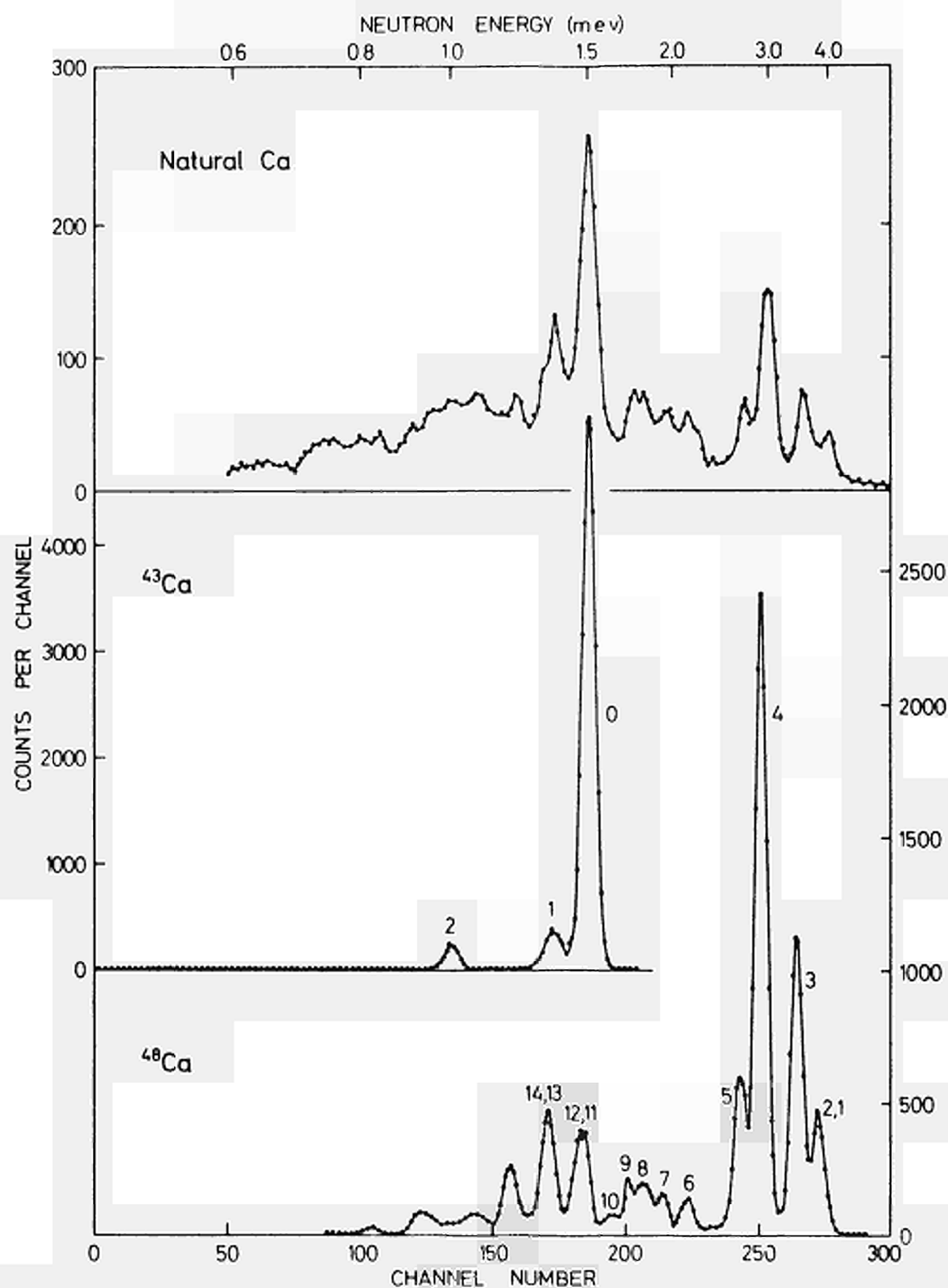


Figure 15 : Time-of-flight spectra of neutrons from (p,n) reactions on targets of natural calcium and enriched  $^{43}\text{Ca}$  and  $^{48}\text{Ca}$ .  $E_p = 4.5 \text{ MeV}$ ,  $\theta = 0^\circ$ ,  $s = 3 \text{ metres}$ .

tion of one isotope may be obtained relative to the other. The method can be used to determine either isotope when the other is present in known or natural concentrations. The method is, however, limited to comparatively low enrichments of  $^{48}\text{Ca}$ , because the contribution of  $^{48}\text{Ca}(n_{10}-n_{14})$  neutrons to the count representing the calcium-43 content could become overwhelming and make the determination open to large errors.

An interesting application of (d,n) reactions to analysis of solids has recently been reported (11) in which light elements were determined in metals by neutron time-of-flight spectrometry. By using thick targets and measuring the neutron yield as a function of depth below the target surface, a depth resolution of  $4500 \text{ \AA}^0$  was attained.

This work was financially supported by the South African Atomic Energy Board.

## REFERENCES

- (1) Hevesy, G., Levi, H., Kgl. Danske Videnskab. Selskab,  
Math.-fys. Medd. 14, No. 5 (1936).
- (2) Peisach, M., Chem. Communications, 632 (1966).
- (3) Peisach, M., Pretorius, R., S. African Ind. Chem.,  
20, 5 (1966).
- (4) McMurray, W.R., van der Merwe, P., van Heerden, I.J.,  
Nucl. Phys. A92, 401 (1967).
- (5) Owen, R.R., U.K. At. Energy Res. Establishment report  
EL/R 2712, (1958)."
- (6) Everling, F., Koenig, L.A., Mattauch, J.H.E., Wapstra, A.H.,  
"Nuclear Data Tables", Part I, National Academy of Sciences,  
Washington, 1961.
- (7) Peisach, M., Pretorius, R., Anal. Chem., 39, 650 (1967).
- (8) Naude, W.J., Peisach, M., Pretorius, R., Strebel, P.J.  
(in press).
- (9) Peisach, M., Pretorius, R., Strebel, P.J. (in press).
- (10) McMurray, W.R., Peisach, M., Pretorius, R., van der Merwe,  
P., van Heerden, I.J., (in press).
- (11) Möller, E., Nilsson, L., Starfelt, N., Nucl. Instr.  
Methods 50, 270 (1967).



DISCUSSION

Mr. FLEISCHER

Have you ever looked at an impure or unknown sample ?

Do you have any examples ?

Mr. PEISACH

It is difficult to understand what you mean by an impure sample.

If the target contains nuclides that would produce neutrons above the detection threshold energy they would be observed and would be identified.

If not, their presence could not be detected.

Mr. ALBERT

Pouvez-vous nous rappeler les sensibilités que vous avez obtenues car je n'ai pas bien pu les relever ?

Mr. PEISACH

With protons using 20 mCb current 16 ng  $^{18}\text{O}/\text{cm}^2$   
with deuterons under the same conditions :

$^{12}\text{C}$  60 ng/cm<sup>2</sup> ,  $^{14}\text{N}$  200 ng/cm<sup>2</sup> ,  $^{16}\text{O}$  170 ng/cm<sup>2</sup>

Mr. TOUSSET

J'ai cru comprendre que la principale limitation de votre sensibilité est due à l'existence du "fond" parasite. Est-ce que l'assez longue durée de vos expériences ne risque pas d'être également une cause de limitation de sensibilité par suite de dérives de l'électronique de l'accélérateur ?

Mr. PEISACH

We did not observe any independent time factor in the background.

The total current through the cell is the only important determining factor. The sensitivity would thus, at a constant total current, depend only on the background. The values cited were strained without special attempts to reduce background. That such reduction is possible is certainly true, but how far the sensitivity would be increased if this were done, I do not dare to guess at.

Mr. HOLM

What is the effect of sample thickness ? In particular what happens with an infinitely thick sample ?

Mr. PEISACH

In some cases, especially for calibration purposes we had gases up to 150 mm pressure in a 3cm long cell. There was thus an appreciable amount of material in the beam path. Naturally with thin targets the peaks are expected to be sharp and they would appear wider with increased thickness.

In the extreme case of an infinitely thick target, I would expect the spectrum to consist of a series of steps corresponding in energy to the peaks obtained for thin targets.

Mr. QUAGLIA

N'avez vous jamais été ennuyé par la formation de deutérium sur les fenêtres et la réaction parasite  $d(d,n)T$  ?

Mr. PEISACH

Yes. The neutrons from  $^{12}\text{C}$  are almost **all due to the formation of a layer** of carbon from the decomposition of oil vapours on the nickel window. Any oxydation of the nickel also showed up as a small peak due to neutrons from oxygen.

Mr. CUYPERS

La sensibilité donnée par votre méthode, tient-elle compte de la quantité d'oxygène et carbone présente sur la fenêtre d'entrée de la cellule ?

Mr. PEISACH

The sensitivities are calculated as the weight of material necessary to give the number of counts equal to 3 times the standard deviation of the integrated background count in the region where the spectrum peak is expected.

AKTIVIERUNGSANALYTISCHE BESTIMMUNG VON ALUMINIUM MIT DER  
REAKTION  $^{27}\text{Al} (d,p) ^{28}\text{Al}$  FÜR DEUTERONEN VON 0,6 BIS 3,2 MeV

E. Schuster und K. Wohllleben

Forschungslaboratorium der  
Siemens AG  
Erlangen

ZUSAMMENFASSUNG

Die Reaktion  $^{27}\text{Al} (d,p) ^{28}\text{Al}$  eignet sich zur aktivierungsanalytischen Bestimmung von Aluminium. In dicken Proben ist die erzeugte  $^{28}\text{Al}$ -Aktivität proportional dem Produkt aus der Aktivierungstiefe  $D^*$  und dem über  $D^*$  gemittelten Wirkungsquerschnitt  $\sigma^*$ . Die Größe  $\sigma^*D^*$  wurde unter Verwendung von Aluminiummetall als Standard für 16 diskrete Deuteronenenergien zwischen 0,6 und 3,2 MeV gemessen. Mit der berechneten Energie-Reichweite-Beziehung für Deuteronen im Aluminium wurde  $D^*$  und damit auch  $\sigma^*$  bestimmt. Für den über das Intervall benachbarter Energien gemittelten Wirkungsquerschnitt  $\bar{\sigma}$  ergaben sich erhebliche Abweichungen gegenüber Literaturwerten. Bei einer Deuteronenenergie von 3,2 MeV liegt die Nachweisgrenze über diese Reaktion bei  $1,5 \cdot 10^{-10}$  g Al.

## 1. Vergleich der verschiedenen Methoden zur Aktivierung von Aluminium.

Zur aktivierungsanalytischen Bestimmung von Aluminium eignen sich eine Reihe von Kernreaktionen. Die Tab. 1 gibt eine Übersicht.

Thermische Neutronen führen über den Neutroneneinfang zu  $^{28}\text{Al}$ . Die kurze Halbwertszeit von  $^{28}\text{Al}$  macht eine Aktivitätsmessung unmittelbar in Reaktornähe erforderlich und erschwert außerdem eine chemische Abtrennung von der Matrixaktivität und anderen Verunreinigungen. Bei einer Flußdichte von  $10^{14} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , einer unteren Grenze der Anfangsaktivität von 10 Zerfälle/s und einer Bestrahlung bis zur Sättigung liegt die Nachweisgrenze bei  $3 \cdot 10^{-11} \text{ g Al.}^{(1)}$

Schnelle Neutronen erzeugen über eine (n,p)-Reaktion die 9,5 min-Aktivität von  $^{27}\text{Mg}$  und über eine (n,2n)-Reaktion die 6,5 s-Aktivität des Isomers  $^{26\text{m}}\text{Al}$ . Wegen der Kurzlebigkeit dieser Radionuklide gilt für die praktische Anwendung dieselbe Einschränkung wie für die Reaktion mit thermischen Neutronen. Da die erreichbare Flußdichte schneller Neutronen um Größenordnungen niedriger ist als bei thermischen Neutronen und da auch der Wirkungsquerschnitt gegenüber schnellen Neutronen kleiner ist, bieten diese beiden Reaktionen im allgemeinen keinen Vorteil. Schnelle Neutronen führen aber außerdem über die Reaktion  $^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Na}$  zu der für chemische Abtrennungen günstigen 15 h-Aktivität von  $^{24}\text{Na}$ . Dieses Nuklid kann aber auch durch einen (n, $\gamma$ )-Prozeß aus  $^{23}\text{Na}$  und durch einen (n,p)-Prozeß aus  $^{24}\text{Mg}$  erzeugt werden. Demnach ist eine Aluminiumbestimmung über das  $^{24}\text{Na}$ -Nuklid nur durch eine kombinierte Bestrahlung mit thermischen und schnellen Neutronen möglich.

Die Kernphotoreaktion  $^{27}\text{Al}(\gamma,n)^{26\text{m}}\text{Al}$  führt wiederum auf den sehr kurzlebigen isomeren Zustand  $^{26\text{m}}\text{Al}$ .

Die für Aktivierungsanalysen von Al anwendbaren Kernreaktionen mit Protonen, Deuteronen und  $\alpha$ -Teilchen sind durchweg stark endotherm, besitzen also hohe Schwellenenergien. Einzige Ausnahme ist die exotherme Reaktion  $^{27}\text{Al}(d,p)^{28}\text{Al}$ . (Es gibt noch eine Reihe von Mehrteilchenreaktionen mit Ionen. Die erforderlichen Energien liegen aber oberhalb 20 MeV und sind damit für eine breitere Anwendung wenig geeignet<sup>(1)</sup>).

Mit einem 3 MeV-Van de Graaff-Beschleuniger läßt sich Aluminium über die Reaktion  $^{27}\text{Al}(\text{d},\text{p})^{28}\text{Al}$  mit guter Empfindlichkeit nachweisen. In unserem Laboratorium wurde diese Reaktion zur Bestimmung von Al in Selen benutzt.  $^{28}\text{Al}$  ist ein  $\beta^-$ -Strahler und zerfällt mit einer maximalen  $\beta^-$ -Energie von 2,87 MeV und einem in Kaskade emittierten  $\gamma$ -Quant von 1,78 MeV in den Grundzustand von  $^{28}\text{Si}$ .

Da (d,n)- und (d,p)-Reaktionen häufig positive Q-Werte besitzen, muß bei Aktivierungsanalysen mit Deuteronen von vornherein mit störenden Kernreaktionen gerechnet werden, die vom Matrixmaterial und von eventuellen Verunreinigungen herrühren. Bei bekannter Energieabhängigkeit der Wirkungsquerschnitte für die Aktivierung des Aluminiums sowie der störenden Elemente läßt sich durch geeignete Wahl der Einschußenergie der Deuteronen die Selektivität für den Nachweis von Aluminium verbessern. E. McMillan und E.O. Lawrence<sup>(2)</sup> haben 1935 die Aktivierungskurve der Reaktion  $^{27}\text{Al}(\text{d},\text{p})^{28}\text{Al}$  von 0,25 bis 1,9 MeV gemessen. Die Verfasser geben für den totalen Wirkungsquerschnitt bei 1,9 MeV einen Wert von  $8 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^2$  an. 1962 hat J.M. Flores<sup>(3)</sup> den totalen Wirkungsquerschnitt von 2,2 MeV bis 12,6 MeV mit der stacked foil-Technik bestimmt. Die von ihm gefundene Aktivierungskurve erreicht ihr Maximum bei 7,2 MeV mit  $\sigma = (2,39 \pm 0,29) \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2$ . Da eigene Kontrollmessungen keine Übereinstimmung mit diesen Literaturwerten brachten, wurde die Aktivierungskurve von 0,6 bis 3,2 MeV mit dicken Aluminiumtargets erneut gemessen.

## 2. Meßprinzip

Bei der Aktivierung einer Probe endlicher Dicke ändert sich bei zunehmender Eindringtiefe der Deuteronen mit der Energie  $E_d$  im allgemeinen auch der Wirkungsquerschnitt der Reaktion. Die "Aktivierungstiefe"  $D^*$  bezeichnet nun diejenige Probendicke, innerhalb der eine Aktivierung grundsätzlich stattfinden kann.  $D^*$  ist dann durch die Differenz der Reichweiten von Deuteronen der Einschußenergie  $E_d^0$  und der Schwellenenergie  $E_s$  definiert (Abb. 1):

$D^*$  = Activation depth

$$D^* = R(E_d^0) - R(E_s)$$

$R$  = Range of deuterons with bombarding energy  $E_d^0$  and threshold energy  $E_s$

$S(\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1})$  = Number of the produced  $^{28}\text{Al}$  - nuclei

$$dS = N_A I_d \sigma(E_d) dD$$

$$\begin{aligned} S &= N_A I_d \int_0^{D^*} \sigma(E_d) dD \\ &= N_A I_d \sigma^* D^* \end{aligned}$$

$A(\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1})$  = Activity induced after irradiation time  $T$

$$\begin{aligned} A &= \lambda S \int_0^T e^{-\lambda t} dt \\ &= N_A I_d (1 - e^{-\lambda T}) \sigma^* D^* \end{aligned}$$

$$\sigma^* D^* = \frac{A}{N_A I_d (1 - e^{-\lambda T})}$$

Abb. 1

$D^*$  = Activation depth

$$D^* = \int_{E_s (=0)}^{E_d^0} \left( - \frac{dE}{dx} (E_d) \right)^{-1} dE$$

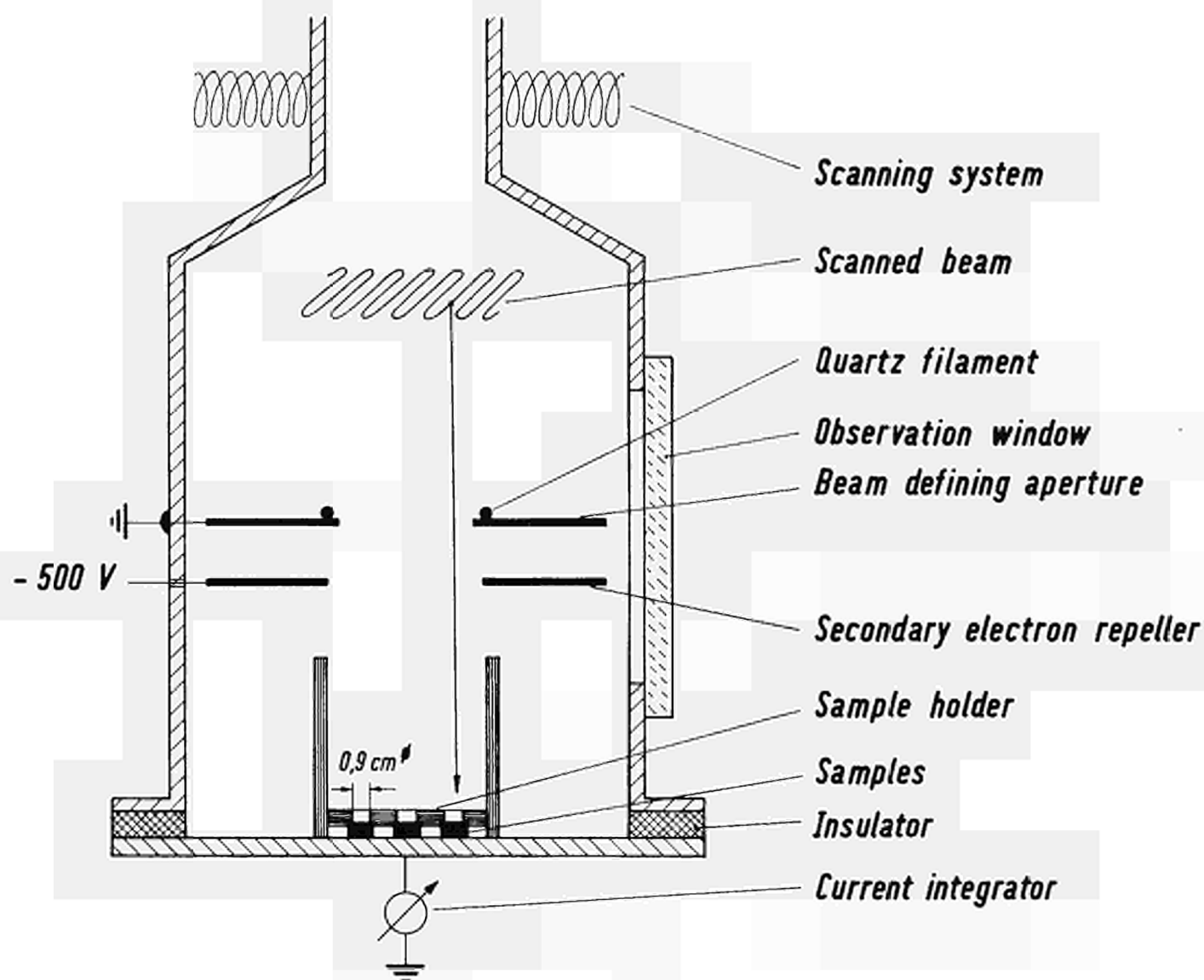
$\sigma^*$  = Cross section averaged over  $D^*$  (Integral cross section)

$$\sigma^* = \frac{\sigma^* D^*}{D^*}$$

$\bar{\sigma}$  = Cross section for a infinitely thin target

$$\bar{\sigma} = \frac{\Delta (\sigma^* D^*)}{\Delta D^*}$$

Abb. 3



***Irradiation Chamber for the Activation Analysis with Charged Particles***

Abb. 2

$$(1) \quad D^* = R(E_d^0) - R(E_s) .$$

Da die Reaktion  $^{27}\text{Al}(d,p)^{28}\text{Al}$  stark exotherm ist, liegt die Schwellenenergie  $E_s$  dieser Reaktion bei Null, d.h. aber, daß die Aktivierungstiefe identisch mit der Reichweite der Deuteronen in Aluminium ist.

Für die differentielle Ausbeute  $dS$  ( $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ), d.h. für die Zahl aller in der differentiell dünnen Schichtdicke  $dD$  erzeugten  $^{28}\text{Al}$ -Nuklide gilt

$$(2) \quad dS = N_A I_d \sigma(E_d) dD.$$

$N_A(\text{cm}^{-3})$  = Zahl der  $^{27}\text{Al}$ -Atome/ $\text{cm}^3$  in der bestrahlten Probe,

$I_d(\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1})$  = Flußdichte der Deuteronen,

$\sigma(E_d)(\text{cm}^2)$  = Wirkungsquerschnitt der Reaktion  $^{27}\text{Al}(d,p)^{28}\text{Al}$  für die Energie  $E_d$ .

Die Gesamtausbeute  $S$  ergibt sich durch Integration über die Aktivierungstiefe

$$(3) \quad S = N_A I_d \int_0^{D^*} \sigma(E_d) dD,$$

$$= N_A I_d \sigma^* D^*,$$

mit (4) 
$$\sigma^* D^* = \int_0^{D^*} \sigma(E_d) dD.$$

Zu beachten ist, daß Gl.(3) nur gültig ist, wenn eine homogene Verteilung der aktivierbaren Atome (hier  $^{27}\text{Al}$ ) innerhalb  $D^*$  vorausgesetzt werden kann.

Die durch Bestrahlung aktivierten Kerne zerfallen mit der Zerfallskonstanten  $\lambda = \ln 2/T_{1/2}$ . Bleibt die Flußdichte  $I_d$  während der ganzen Bestrahlungsdauer  $T$  konstant, dann gilt für die Gesamtaktivität  $A$  ( $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) bei Bestrahlungsende (= Anfangsaktivität):



$$(5) \quad A = \lambda S \int_0^T e^{-\lambda t} dt ,$$

$$= S (1 - e^{-\lambda T}) ,$$

mit Gl.(3)

$$(6) \quad A = N_A I_d (1 - e^{-\lambda T}) \sigma^* D^* .$$

Die Größe  $N_A$ , d.h. der Aluminiumgehalt einer Probe kann also bestimmt werden, wenn die Größe  $\sigma^* D^*$  bekannt ist; denn die Werte für  $A$ ,  $I_d$ ,  $T$  und  $\lambda$  sind durch das Experiment gegeben.

Um die Größe  $\sigma^* D^*$  in Abhängigkeit von der Einschußenergie  $E_d^0$  zu messen, wurde eine Eichsubstanz mit bekanntem Wert  $N_A$  bei verschiedenen Deuteronenenergien bestrahlt und aus der Anfangsaktivität  $A$  gemäß Gl.(6) die Größe  $\sigma^* D^*$  bestimmt.

### 3. Experimentelle Methode

Die Meßgröße  $\sigma^* D^*$  der Reaktion  $^{27}\text{Al}(d,p)^{28}\text{Al}$  wurde für 16 diskrete Deuteronenenergien zwischen 0,6 und 3,2 MeV gemessen.

Aus dem Ionenstrahl des Beschleunigers wurde zunächst der  $D_1^+$ -Ionenstrahl von den Ionen anderer Masse ( $H_1^+$ ,  $H_3^+$ ,  $HD^+$ ,  $D_2^+$ ) magnetisch absepariert und dann durch zwei gekreuzte magnetische Wechselfelder (Sägezahnströme mit 5 Hz und 200 Hz) in einer Zickzacklinie nach Art eines Fernsehrasters periodisch über die zu bestrahlende Fläche abgelenkt. Die Inkonzanz der beiden Ablenkfrequenzen und der Durchmesser des Deuteronenstrahle von ca 1 mm bewirken, daß bereits nach kurzer Zeit eine homogene Ausleuchtung der bestrahlten Fläche erreicht wird, wie durch Autoradiographien bestätigt werden konnte.

Als Target diente Reinstaluminium (99,99%) der Fa. Merck. Es wurden stets 3 nebeneinander liegende Proben gleichzeitig bestrahlt, wobei die auf jeder Probe zu bestrahlende Fläche durch eine Lochblende (0,9 cm  $\varnothing$ ) definiert war (Abb. 2). Durch eine über diesem Targethalter angebrachte Rechteckblende (1,3 x 3,7 cm)

wurde die bestrahlte Fläche auf dem Halter festgelegt. Zur genauen Strommessung war der Targethalter als Faradaykäfig (mit Gegenfeld-Elektrode) ausgebildet. Der Targethalter wurde schließlich in eine auf  $10^{-5}$  Torr evakuierte Bestrahlungskammer eingesetzt.

Die mit einem Stromintegrator gemessene Fluenz der Deuteronen wurde der Anfangsaktivität von  $^{28}\text{Al}$  angepaßt. Die Fluenz lag zwischen  $6,2 \cdot 10^{12}$  d/cm<sup>2</sup> (bei 3,2 MeV) und  $3,7 \cdot 10^{15}$  d/cm<sup>2</sup> (bei 0,6 MeV). Die Bestrahlungszeiten betrugen 20 s bis 9 min. Die Spannungsanzeige des Beschleunigers war bereits früher über die Reaktion  $^{70}\text{Li}(p,n)^{70}\text{Be}$  geeicht worden (Schwellenenergie bei 1,8807 MeV). Durch scharfes Ausblenden des magnetisch abgelenkten Deuteronenstrahls war eine Energiestabilität von  $\pm 15$  bis 20 keV gewährleistet.

Die Aktivität der drei gleichzeitig bestrahlten Proben wurde im Wechsel gemessen. Bei jeder Energie wurden außerdem 3 voneinander unabhängige Bestrahlungen durchgeführt. Zur Aktivitätsmessung wurde ein 3 x 3 inch NaI(Tl)-Bohrlochkristall in Verbindung mit einem Diskanal-Spektrometer verwendet. Ausgewertet wurde der 1,78 MeV- $\gamma$ -Peak, wobei die Diskriminatoreinstellung so gewählt wurde, daß die Kanalbreite etwa gleich der doppelten Halbwertsbreite des Peaks war. Die Zählrate wurde über die 1,66 MeV- $\gamma$ -Linie eines  $^{124}\text{Sb}$ -Dichpräparates bestimmt. Sie betrug 9,7%. Der Fehler der Zählrate wird auf 10% geschätzt; er ist hauptsächlich bedingt durch die Unsicherheit in der Zerfallsrate des Eichpräparates.

Die Impulsraten wurden 3 bis 23 Minuten nach Bestrahlungsende in 1 min-Intervallen fortlaufend registriert. Die Bestrahlungsdaten waren so gewählt, daß die Impulsraten bei Meßbeginn möglichst hoch lagen ( $4 \cdot 10^4$  bis  $3 \cdot 10^6$  Imp/min). Dadurch konnten die Impulsraten des  $^{28}\text{Al}$ -Nuklids bei Bestrahlungsende auf weniger als  $\pm 1\%$  bestimmt werden. Die Halbwertszeit von  $^{28}\text{Al}$  ließ sich innerhalb der in der Literatur genannten Fehlergrenzen von  $(2,27 \pm 0,01)^{(6)}\text{min}$  bestätigen.

## 5. Meßergebnisse

Die Abb. 4 zeigt  $\sigma^* D^*$  für Aluminium in Abhängigkeit von der Einschußenergie  $E_d^0$  der Deuteronen. Der eingetragene Absolutfehler berücksichtigt den Fehler bei der Mittelwertbildung aus den einzelnen Messungen, sowie den Fehler der Zählausbeute. Die Fehler der anderen Größen sind dagegen vernachlässigbar.

Die Aktivierungstiefe  $D^*$  läßt sich durch Integration über den differentiellen Energieverlust  $-dE/dx$  berechnen:

$$(7) \quad D^* = \int_{E_s (=0)}^{E_d^0} \left( - \frac{dE}{dx} (E_d) \right)^{-1} dE.$$

Der differentieller Energieverlust der Deuteronen in Al wurde aus dem experimentell bekannten atomaren Bremsquerschnitt  $\mathcal{E}$  ( $\text{eV} \cdot \text{cm}^2$ ) bestimmt<sup>(4)</sup>. Da Gl.(7) nicht geschlossen integrierbar ist, wurde das Integral mit Hilfe eines Elektronenrechners durch eine Summation mit hinreichend kleiner Schrittweite  $\Delta E$  approximiert. Ist die Aktivierungstiefe  $D^*$  bekannt, so gilt für den über  $D^*$  gemittelten Wirkungsquerschnitt  $\sigma^*$

$$(8) \quad \sigma^* = \frac{\sigma^* D^*}{D^*} .$$

$\sigma^*$  ist damit von der betreffenden Eichsubstanz unabhängig.

Für zwei jeweils benachbarte Einschußenergien  $E_d^0$  läßt sich schließlich die Differenz  $\Delta D^*$  der Aktivierungstiefen, sowie die Differenz  $\Delta(\sigma^* D^*)$  bilden. Der über das Intervall benachbarter Energien gemittelte Aktivierungsquerschnitt berechnet sich dann nach

$$(9) \quad \bar{\sigma} = \frac{\Delta(\sigma^* D^*)}{\Delta D^*} .$$

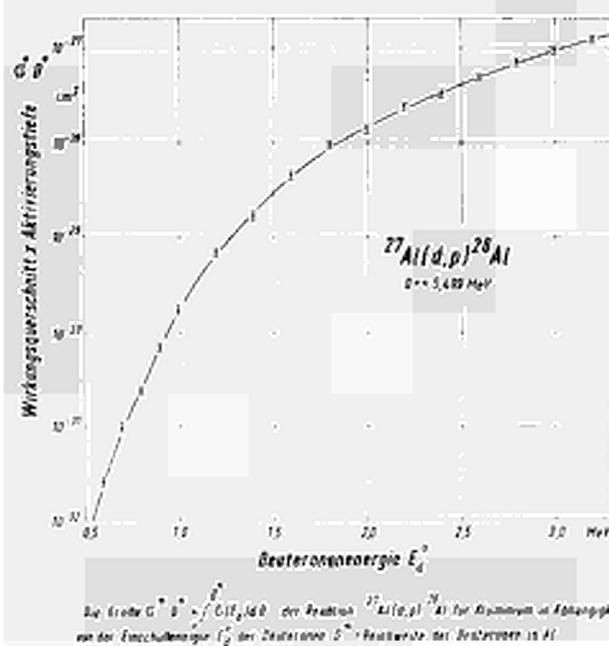


Abb. 4

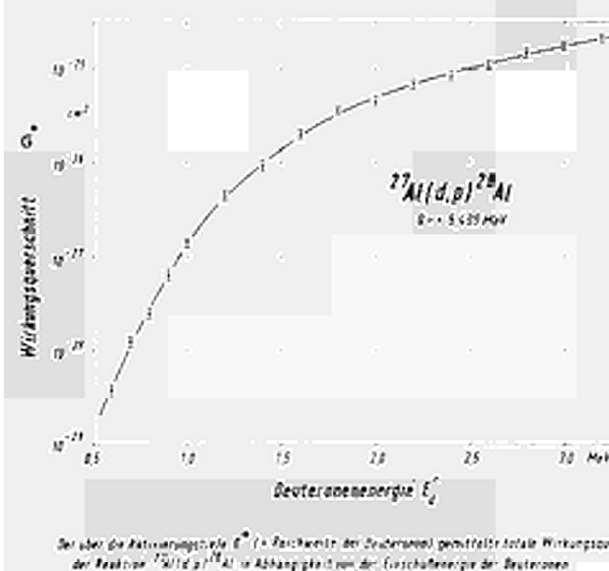


Abb. 5

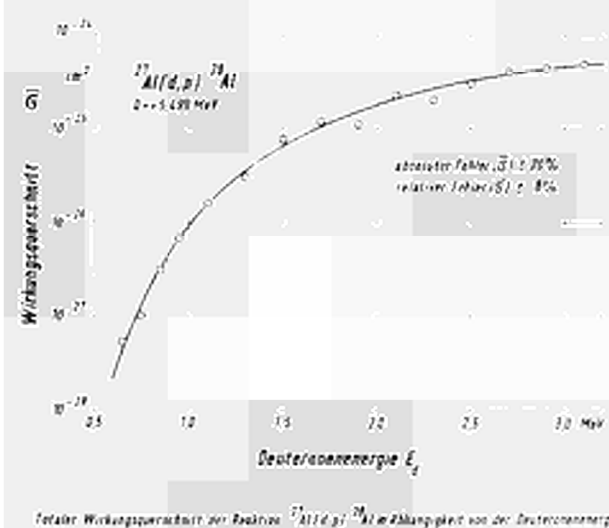


Abb. 6

Tab. 1

Reactions for the determination of aluminium by activation analysis.

Reaction	$T_{1/2}$	Decay	Q-Value <sup>(5)</sup> MeV
$^{27}\text{Al}(n_{th}, \gamma)^{28}\text{Al}$	2,27 min	$\beta^-$ , $\gamma$	+ 7,724
$^{27}\text{Al}(n, p)^{27}\text{Mg}$	9,5 min	$\beta^-$ , $\gamma$	- 1,835
$^{27}\text{Al}(n, 2n)^{26m}\text{Al}$	6,5 s	$\beta^+$	- 13,288
$^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$	15 h	$\beta^-$ , $\gamma$	- 3,139
$^{27}\text{Al}(\gamma, n)^{26m}\text{Al}$	6,5 s	$\beta^+$	- 13,288
$^{27}\text{Al}(p, n)^{27}\text{Si}$	4,2 s	$\beta^+$ , $\gamma$	- 5,598
$^{27}\text{Al}(d, p)^{28}\text{Al}$	2,27 min	$\beta^-$ , $\gamma$	+ 5,499
$^{27}\text{Al}(d, \alpha p)^{24}\text{Na}$	15 h	$\beta^-$ , $\gamma$	- 5,364
$^{27}\text{Al}(\alpha, n)^{30}\text{P}$	2,6 min	$\beta^+$ , $\gamma$	- 2,652

Tab. 2

Die Reaktion  $^{27}\text{Al} (d,p) ^{28}\text{Al}$  in Abhängigkeit von der Einschuß-energie  $E_d^0$  der Deuteronen. Die Aktivierungstiefe  $D^*(\text{Al})$  entspricht der Reichweite von Deuteronen der Energie  $E_d^0$  in Aluminium.

$E_d^0$ MeV	$G^* D^*(\text{Al})$ $\text{cm}^3$ (a)	$D^*(\text{Al})$ u (b)	$G^*$ $\text{cm}^2$ (c)	$\overline{G}$ $\text{cm}^2$ (d)	$\overline{G}$ $\text{cm}^2$ nach Flores <sup>2)</sup>
0,6	$2,47 \cdot 10^{-32}$	6,3	$3,9 \cdot 10^{-29}$	$5,4 \cdot 10^{-28}$	
0,7	$9,39 \cdot 10^{-32}$	7,6	$1,24 \cdot 10^{-28}$	$1,0 \cdot 10^{-27}$	
0,8	$2,28 \cdot 10^{-31}$	8,9	$2,6 \cdot 10^{-28}$	$3,1 \cdot 10^{-27}$	
0,9	$6,62 \cdot 10^{-31}$	10,3	$6,4 \cdot 10^{-28}$	$6,8 \cdot 10^{-27}$	
1,0	$1,64 \cdot 10^{-30}$	11,7	$1,40 \cdot 10^{-27}$	$1,6 \cdot 10^{-26}$	
1,2	$6,66 \cdot 10^{-30}$	14,8	$4,5 \cdot 10^{-27}$	$3,0 \cdot 10^{-26}$	
1,4	$1,65 \cdot 10^{-29}$	18,1	$9,1 \cdot 10^{-27}$	$7,7 \cdot 10^{-26}$	
1,6	$4,41 \cdot 10^{-29}$	21,7	$2,03 \cdot 10^{-26}$	$1,2 \cdot 10^{-25}$	
1,8	$9,14 \cdot 10^{-29}$	25,6	$3,6 \cdot 10^{-26}$	$1,1 \cdot 10^{-25}$	
2,0	$1,35 \cdot 10^{-28}$	29,7	$4,5 \cdot 10^{-26}$	$2,3 \cdot 10^{-25}$	$1,0 \cdot 10^{-27}$
2,2	$2,34 \cdot 10^{-28}$	34,0	$6,9 \cdot 10^{-26}$	$2,0 \cdot 10^{-25}$	$1,0 \cdot 10^{-27}$
2,4	$3,27 \cdot 10^{-28}$	38,6	$8,5 \cdot 10^{-26}$	$3,0 \cdot 10^{-25}$	$1,0 \cdot 10^{-27}$
2,6	$4,73 \cdot 10^{-28}$	43,5	$1,09 \cdot 10^{-25}$	$4,2 \cdot 10^{-25}$	$2,0 \cdot 10^{-27}$
2,8	$6,90 \cdot 10^{-28}$	48,6	$1,42 \cdot 10^{-25}$	$4,4 \cdot 10^{-25}$	$3,0 \cdot 10^{-27}$
3,0	$9,27 \cdot 10^{-28}$	53,9	$1,72 \cdot 10^{-25}$	$4,9 \cdot 10^{-25}$	$4,0 \cdot 10^{-27}$
3,2	$1,20 \cdot 10^{-27}$	59,5	$2,0 \cdot 10^{-25}$		

(a) m. rel. Fehler:  $\pm 3\%$  ; m. abs. Fehler:  $\pm 10\%$  ,

(b) rel. Fehler :  $\pm 2$  bis  $4\%$  ; abs. Fehler:  $\pm 3$  bis  $7\%$  (geschätzt)

(c) m. rel. Fehler:  $\pm 5\%$  ; m. abs. Fehler:  $\pm 12\%$  ,

(d) m. rel. Fehler:  $\pm 15\%$ ; m. abs. Fehler:  $\pm 20\%$  .

Die Tabelle 2 und die Abb. 5 zeigen die so ermittelten Werte  $\sigma^*$ . Die Fehlerangaben berücksichtigen auch den Fehler von  $D^*$ , für den Werte zwischen 2% (bei  $E_d^0 = 3,2$  MeV) und 4% (bei  $E_d^0 = 0,6$  MeV) angenommen wurden. Die Energieabhängigkeit der Größe  $\bar{\sigma}$  ist in Abb. 6 dargestellt. ( $E_d$  = arithmetisches Mittel benachbarter Einschußenergien  $E_d^0$ ). Die Tabelle 2 gibt einen Vergleich unserer  $\bar{\sigma}$ -Werte mit den von Flores<sup>(3)</sup> im Energiebereich von 2,2 bis 3,2 MeV ermittelten Werten. Die erheblichen Diskrepanzen können wir zur Zeit nicht erklären.

Bei der von uns gewählten großen Schrittweite für  $E_d^0$  wird naturgemäß über eventuell vorhandene Resonanzen der Aktivierungskurve gemittelt. Eine bessere Energieauflösung war auch nicht beabsichtigt, da bei der aktivierungsanalytischen Aluminiumbestimmung an relativ zur Aktivierungstiefe dicken Proben nur der von der Einschußenergie  $E_d^0$  bis zur Schwellenenergie  $E_s$  gemittelte Wirkungsquerschnitt  $\sigma^*$  interessiert.

Wie Abb. 5 zeigt, fällt  $\sigma^*$  für  $E_d^0 < 1,4$  MeV steil ab. Deuteronen mit einer Restenergie  $< 1,4$  MeV können daher nur bei einer inhomogenen Aluminiumverteilung noch wesentlich zur induzierten  $^{28}\text{Al}$ -Aktivität beitragen. Ist die Verteilung homogen, kommt eine Bestimmung von Aluminium erst für Energien oberhalb etwa 1,5 MeV in Frage. Im Bereich von  $E_d^0 = 1,7$  bis 3,2 MeV wächst  $\sigma^*$  um den Faktor 10, der Aktivierungsquerschnitt  $\bar{\sigma}$  erhöht sich dabei um den Faktor 4.

Setzt man für die Anfangsaktivität als untere Grenze  $A_{\text{min}} = 10$  Zerf./s zugrunde, dann können bei einer Einschußenergie von  $E_d^0 = 3,2$  MeV, einem Deuteronenfluß  $I_d = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  und einer Bestrahlungszeit von 2,3 min noch  $1,5 \cdot 10^{-10}$  g Aluminium nachgewiesen werden. Die praktische Nachweisgrenze ist allerdings von dem Matrixelement abhängig, in dem das Aluminium bestimmt werden soll. Als mögliche Interferenzen für die Erzeugung der  $^{28}\text{Al}$ -Aktivität kommen die beiden Reaktionen  $^{26}\text{Mg}(d,\gamma)^{28}\text{Al}$  ( $Q = +13,771$  MeV) und  $^{30}\text{Si}(d,\alpha)^{28}\text{Al}$  ( $Q = +3,121$  MeV) infrage.





## DISCUSSION

Mr. BONDY

Pourriez-vous résumer les avantages de votre méthode sur la production du même radioélément ( $\text{Al}^{28}$ ) par la réaction  $n, \gamma$  causée par les neutrons thermiques ? Ce qui est un avantage dans certains cas peut devenir un inconvénient : Tout dépend si l'on veut analyser des couches successives (votre méthode) ou doser Al dans la masse (neutrons thermiques). Le fait de pouvoir analyser par couches peut souvent être, en effet, un avantage considérable.

Mr. WOHLLEBEN

Bezüglich der Nachweisgrenze bietet die Reaktion  $^{27}\text{Al} (d, p) ^{28}\text{Al}$  gegenüber  $^{27}\text{Al} (n, \gamma) ^{28}\text{Al}$  keine Verbesserung. Thermische Neutronen aktivieren aber stets das ganze bestrahlte Probenvolumen. Ausserdem ist eine Aktivierungsanalyse mit thermischen Neutronen nur in seltenen Fällen zerstörungsfrei. Bei unseren Untersuchungen interessiert aber besonders der Al-Gehalt in dünnen Oberflächenschichten (im  $10 \mu\text{m}$ -Bereich). Zum Beispiel interessiert uns die Diffusion von Al in Se bei Se-Gleichrichtern mit Al-Grundelektron. Für diese Fragestellung verbietet sich eine Aktivierung mit thermischen Neutronen von selbst. Durch abwechselndes Abätzen der bereits aktivierten Oberflächenschicht und erneuter Bestrahlung lässt sich die Verteilung des Al auch über grössere Probendicken bestimmen und somit eine detaillierte Aussage über den Al-Gehalt auch einer dicken Probe gewinnen.

Mr. ALBERT

Quelle teneur en Aluminium avez-vous pu déceler dans les échantillons auxquels vous avez appliqué cette méthode ?

Mr. WOHLLEBEN

Unter den bereits genannten Bedingungen (Einschussenergie der Deuteronen  $E_d^0 = 3,2 \text{ MeV}$ , sodass  $\sigma^* = 200 \text{ mb}$ ; Flussdichte  $J_d = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ; Bestrahlungszeit  $T = T_{1/2}$ ; Anfangsaktivität  $A = 10 \text{ Zerfälle/s}$ ) können theoretisch noch  $1,5 \cdot 10^{-10} \text{ g Al}$  nachgewiesen werden. Unser Problem ist die Untersuchung von Al in Se ( $\rho = 4,79 \text{ g/cm}^3$ ). Die Rechnung ergibt für  $D^*$  ( $3,2 \text{ MeV d in Se}$ )  $= 51,6 \mu\text{m}$  und damit  $\sigma^* D^*$  ( $3,2 \text{ MeV d in Se}$ )  $= 1,03 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^3$ . Daraus

berechnet sich für die minimale Nachweiskonzentration 5,5 ppb ( Al in Se ). Bei den noch laufenden Bestrahlungen von Se-Proben mit 3MeV Deuteronen werden zahlreiche Radionuklide erzeugt. Mit dem Vielkanalanalysator wurden identifiziert :  $^{78}\text{Br}$  (6,4 min) ,  $^{80}\text{Br}$  (17,6 min) ,  $^{81}\text{Se}$  (18,6 min) ,  $^{81}\text{Se}^*$  (57 min) ,  $^{80}\text{Br}^*$  (4,5 h) ,  $^{77}\text{Br}$  (58 h) . Die 2,27 min-Aktivität von  $^{28}\text{Al}$  konnte im Vielkanalanalysator ganz schwach beobachtet werden. Aufgrund der induzierten Störaktivitäten schätzen wir, dass die praktische Nachweisgrenze - bei Zählung über den 1,78 MeV - $\gamma$ - peak von  $^{28}\text{Al}$  im Einkanalspektrometer - bei ca. 50 ppb (Al in Se) liegen wird.

APPLICATION DE L'ISOMERIE NUCLEAIRE  
AU DOSAGE NON DESTRUCTIF DE CERTAINS ELEMENTS  
PAR ACTIVATION DANS LES PHOTONS  $\gamma$  DE 4 à 8 MeV

par

Ch. ENGELMANN et D. Y. JEROME  
C.E.A. France - C.E.N. Saclay

Abstract

We used the braking gamma radiation of electrons produced by a small linear accelerator to study the possibilities of non-destructive analyses afforded by the isomeric reactions ( $\gamma$ ,  $\gamma'$ ). Experience shows that numerous elements of an atomic number higher than 31 can thus be assayed by using gamma-spectrometry for counting.

This type of nuclear reaction has the advantage of giving active isotopes whose gamma spectra are particularly simple, so that interference risks are rare.

We studied the influence of certain parameters on the specific activities induced. Activation curves versus energy of incident electrons are given in respect of various elements (Sr, Y, Cd, In, etc).

With the relatively simple equipment employed and an average electron beam intensity of  $10^{-4}$  A, assays can be done on quantities of a few microgrammes for isotopes with periods greater than one second.

## I - INTRODUCTION -

Pour la plupart des isotopes, on connaît et l'on sait produire des états excités métastables du noyau. On a l'habitude de distinguer les états isomériques des états excités ordinaires des noyaux par le fait que leurs durées de vie peuvent être mesurées avec des techniques de comptage conventionnelles.

Un isomère nucléaire peut être obtenu par tout processus impliquant un apport d'énergie suffisant pour induire une transition nucléaire du niveau fondamental à un niveau métastable. Notamment par collision inélastique avec diverses particules chargées. Mais la production d'isomères au moyen d'une excitation par photons  $\gamma$  semble la technique la plus pratique, bien que la section efficace de l'évènement correspondant soit très faible.

C'est ainsi que fut pratiquée la photoactivation de  $^{111}\text{Cd}$ ,  $^{115}\text{In}$ , à l'aide des rayonnements  $\gamma$  (1,17 et 1,33 MeV) du  $^{60}\text{Co}$  [1][2], en utilisant des sources de quelques milliers de Curie. Des expériences du même type avaient déjà été essayées dès 1939 par GOLD HABER [3] avec une source de  $^{226}\text{Ra}$ .

Ce n'est qu'en 1960 qu'a été entreprise par LUKENS, OTVOS, WAGNER et GUINN [4][5] l'exploration systématique de la plupart des éléments stables, au moyen du rayonnement de freinage d'un faisceau d'électrons, issu d'un Van de Graaff de 3 MeV.

Ces expériences ont été reprises en 1963 par KAMINISHI et KOSIMA [6], qui utilisaient le rayonnement de freinage produit sur une cible de plomb de 3mm, par des électrons de 6 MeV d'un accélérateur linéaire.

Enfin, BOIVIN, CAUCHOIS et HENO ont, tout récemment [7] employé l'accélérateur linéaire de 2 MeV du Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences d'Orsay, afin de "déterminer si la photoactivation nucléaire par rayons X était susceptible d'être utilisée comme méthode analytique sinon de manière générale, du moins dans des cas particuliers". Une réponse encourageante à cette question était déjà fournie en 1960 par les expériences faites aux Etats Unis par LUKENS et al [4][5].

Un isomère nucléaire se désexcite en émettant un rayonnement  $\gamma$  dont l'énergie est égale à la différence entre le niveau d'énergie métastable et le niveau fondamental. Ce retour à l'état stable s'effectue avec une vitesse différente suivant les noyaux, caractérisée par la période de désexcitation.

On connaît environ 250 cas pour lesquels la demi-vie est comprise entre  $10^{-10}$  seconde et plusieurs années [8].

Cependant, les isomères à long temps de vie correspondent à des noyaux de nombres de masse  $A$  impairs. On les trouve groupés juste avant que le nombre de protons ou de neutrons, l'un des deux étant impair, atteigne un nombre magique [9].

Les isomères nucléaires obéissent d'ailleurs aux principales règles suivantes [10] [11]:

- Les noyaux contenant un nombre pair de protons et de neutrons n'existent pas dans des états métastables
- Tous les noyaux ayant un spin  $9/2$  dans l'état fondamental ont un état métastable
- Aucun noyau ayant un spin  $3/2$  ou  $5/2$  dans l'état fondamental n'a d'état métastable

Ces règles de MATTAUCH comportent cependant quelques rares exceptions. On peut y ajouter la remarque suivante : de grands changements de spin dans des transitions isomériques correspondent à de longues périodes des petits changements à de courtes périodes.

L'identification d'un isomère peut donc se faire en mesurant l'énergie du rayonnement  $\gamma$  émis et la période caractéristique de cette émission. D'où le dosage possible de l'espèce chimique correspondante. Il suffit en effet de comparer l'activité de l'échantillon étudié avec celle d'un étalon de masse connue irradié et compté dans des conditions identiques.

Le grand avantage de cette méthode réside dans le fait que seulement quelques éléments de  $Z > 31$  donnent des isomères de période supérieure à 1 seconde environ. Et l'étalement de l'ensemble des périodes ainsi que des énergies  $\gamma$  est tel qu'aucune confusion n'est possible. D'autant plus que l'activation de ce type se produit pour des énergies inférieures aux seuils photonucléaires ( $\gamma, p$ ) ( $\gamma, n$ ) etc... Ainsi le spectre de la radioactivité  $\gamma$  d'un échantillon irradié contenant des isotopes susceptibles de donner des isomères sera toujours très simple et facile à exploiter en vue d'effectuer des analyses quantitatives.

Nous avons ainsi essayé de déterminer quelles sont les performances possibles sur le plan analytique de cette méthode, en ce qui concerne le dosage non destructif de certains éléments dans divers matériaux.

## II - CONDITIONS EXPERIMENTALES -

Pour ces expériences, nous avons utilisé un petit accélérateur linéaire construit par la C.S.F., normalement prévu pour des stérilisations industrielles.

Les principales caractéristiques de cette machine sont les suivantes :

- énergie variable de 4 à 7,5 MeV
- intensité moyenne 100 à 300  $\mu$ A pour un faisceau fixe, en balayage on peut monter à 1 mA
- diamètre du faisceau à 9 cm de la fenêtre terminale 20 à 25 mm

La cible de conversion est constituée par deux disques de platine de diamètre 20 mm et d'épaisseur 1 mm chacun. Une circulation d'eau entre ces deux disques de Pt, distants de 15 mm, assure l'évacuation des calories. La cartouche contenant l'échantillon à irradier est placée juste derrière la cible (10 à 20 mm environ), dans un tube en duralumin refroidi à l'eau, qui est en fait le terminal du système de transfert pneumatique qui permet de récupérer les échantillons en 3 à 4 secondes. L'autre bout du pneumatique se termine d'ailleurs dans le château de plomb protégeant le compteur équipé d'un NaI (Tl) de 80 x 100 mm. Les échantillons sont ainsi transférés directement de la position d'irradiation à celle de comptage.

Les cartouches sont en aluminium. Aucune activité parasite n'a pu être mise en évidence. On pourra tout aussi bien irradier dans des cartouches en polyéthylène, polystyrène, ou toute autre matière plastique très pure contenant peu d'impuretés de  $Z > 31$ . Le transfert des échantillons avant comptage est absolument inutile dans la plupart des cas. Ce qui simplifie considérablement le mode opératoire.

Comme équipement de mesure, nous avons utilisé un sélecteur d'amplitude SA 40 B à 400 canaux, pouvant tout aussi bien fonctionner en multiéchelle, ce qui est très pratique pour identifier des périodes de l'ordre de la seconde, ou en spectrométrie  $\gamma$ .

Nos essais ont porté sur les éléments suivants :

Ge, Se, Br, Sr, Y, Zr, Rh, Ag, Cd, In, Ba, Hf, W, Ir, Pt, Au, Hg, Pb. Les échantillons métalliques, d'oxydes (Hf et Hg) ou autres (K Br) étaient de pureté toujours supérieure à 99% et, dans de nombreux cas supérieure à 99,9%. Les quantités irradiées étaient de l'ordre d'un gramme.

Aucun essai n'a porté sur les gaz rares : Kr et Xe :

$^{183m}\text{Kr}$   $t_{1/2}$  1,9h ;  $^{129m}\text{Xe}$   $t_{1/2}$  8,9 j ;  $^{131m}\text{Xe}$   $t_{1/2}$  12 j  
ni les éléments dont la période convient mal aux conditions de l'analyse par activation:

isomère nucléaire	période
$^{75m}\text{As}$	17 ms
$^{93m}\text{Nb}$	12 a
$^{117m}\text{Sn}$	14 j
$^{119m}\text{Sn}$	245 j
$^{123m}\text{Te}$	104 j
$^{125m}\text{Te}$	58 j
$^{138m}\text{Ce}$	9,2 ms



ainsi que Er ( $^{167}\text{mEr}$   $t_{1/2}$  2,5 s) et Os ( $^{189}\text{mOs}$   $t_{1/2}$  5,7 h et  $^{190}\text{mOs}$   $t_{1/2}$  10 min)

Toutes les valeurs utilisées tant pour l'énergie que pour le courant moyen d'électrons nous ont été fournies par les opérateurs de la machine. L'intensité du faisceau est mesurée par l'intermédiaire de ferrites et lue sur un galvanomètre. L'énergie résulte d'une mesure calorimétrique de la puissance fournie à la sortie du guide accélérateur. Ces résultats sont entachés d'une incertitude de 5 à 10%. Néanmoins, ces paramètres, intensité et énergie, se sont avérés reproductibles et des mesures de l'activation produite (7 MeV 100  $\mu\text{A}$ ) du Cd donnaient des résultats d'une irradiation à l'autre identiques à moins de 5% près. Ce qui montre la bonne stabilité du faisceau au cours du temps.

### III - RESULTATS EXPERIMENTAUX -

Les principales caractéristiques des éléments étudiés sont rassemblées dans le tableau I. Les valeurs numériques sont extraites de la charte [12].

#### A. Irradiation à 7 MeV I = 100 $\mu\text{A}$

Tous les éléments du tableau I ont été irradiés à saturation avec une durée maximale limitée à 10 minutes.

C'est ainsi qu'aucune activité n'a pu être détectée avec Ge, Zr, et Pb, résultat en accord avec les conclusions d'autres auteurs [4] [5] [6] [7] ayant utilisé l'activation ( $\gamma$ ,  $\gamma'$ ).

TABLEAU I

PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES ELEMENTS ETUDIES

Elément	Isomère nucléaire	Abondance isotopique	Période	Energie des $\gamma$ observables en MeV			
Ge	$^{73}\text{m}_{\text{Ge}}$	7,76%	0,53 sec	0,054	0,014		
Se	$^{77}\text{m}_{\text{Se}}$	7,58	17,5 "	0,16			
Br	$^{79}\text{m}_{\text{Br}}$	50,54	4,8 "	0,208			
Sr	$^{87}\text{m}_{\text{Sr}}$	7,02	2,8 h	0,39			
Y	$^{89}\text{m}_{\text{Y}}$	100	16 sec	0,92			
Zr	$^{90}\text{m}_{\text{Zr}}$	51,46	0,83 "	2,3			
Rh	$^{103}\text{m}_{\text{Rh}}$	100	57 min.	0,040			
Ag	$^{107}\text{m}_{\text{Ag}}$	51,35	44 sec	0,094			
	$^{109}\text{m}_{\text{Ag}}$	48,65	40 "	0,088			
Cd	$^{111}\text{m}_{\text{Cd}}$	12,75	49 min.	0,25	0,15		
In	$^{113}\text{m}_{\text{In}}$	4,28	1,7 h	0,393			
	$^{115}\text{m}_{\text{In}}$	95,72	4,5 h	0,335			
Ba	$^{135}\text{m}_{\text{Ba}}$	6,59	28,7 h	0,27			
	$^{137}\text{m}_{\text{Ba}}$	11,32	2,6 min.	0,66			
Hf	$^{178}\text{m}_{\text{Hf}}$	27,14	4,8 sec	0,43	0,33	0,21	0,089
	$^{179}\text{m}_{\text{Hf}}$	13,75	19 "	0,22	0,16		
	$^{180}\text{m}_{\text{Hf}}$	35,24	5,5 h	0,44	0,33	0,22	
W	$^{183}\text{m}_{\text{W}}$	14,40	5,5 sec	0,16	0,11	0,06	
Ir	$^{191}\text{m}_{\text{Ir}}$	37,3	4,9 "	0,13	0,04		
Pt	$^{195}\text{m}_{\text{Pt}}$	33,8	3,5 j	0,13	0,03		
Au	$^{197}\text{m}_{\text{Au}}$	100	7,2 sec	0,28	0,13		
Hg	$^{199}\text{m}_{\text{Hg}}$	16,84	42 min.	0,37	0,16		
Pb	$^{204}\text{m}_{\text{Pb}}$	1,48	67 "	0,91	0,29		
	$^{207}\text{m}_{\text{Pb}}$	22,6	0,8 sec	1,06	0,57		

Pour les 2 premiers éléments, cet échec peut, sans doute, être attribué à la très courte période des isomères correspondants et à la rapidité encore insuffisante de notre installation de transfert pneumatique. C'est aussi le cas pour  $^{207}\text{mPb}$ . Quant à  $^{204}_{82}\text{mPb}$ , il s'agit d'un isotope "pair-pair" pour lequel l'existence d'un isomère nucléaire constitue une des rares exceptions (comme pour  $^{90}\text{mZr}$ ) aux règles générales de MATTAUCH

En ce qui concerne le rhodium, nous avons pu mettre en évidence une nette activation, mais nos conditions opératoires se prêtaient mal à des mesures quantitatives précises sur des rayonnements d'aussi basses énergies (40 KeV).

En revanche, nous avons pu observer l'existence de  $^{180}\text{mHf}$  (trois pics dans le spectre  $\gamma$  à 0,44 0,33 et 0,22 MeV) dont la période  $t_{1/2}$  5,5 heures a été vérifiée. Il semble que ce soit la première fois que cet isomère est produit dans de telles expériences. Le très faible rendement de production de  $^{180}\text{mHf}$  interdit toute application analytique sérieuse et cet isomère ne constitue aucunement une gêne dans l'étude du hafnium par le biais de  $^{179}\text{mHf}$ . Notons aussi que nous n'avons pas pu mettre en évidence l'isomère de 4,8 secondes  $^{178}\text{mHf}$ .

Enfin pour le platine nous n'avons trouvé qu'un pic à 70 KeV environ. Les valeurs indiquées dans la charte semblent donc fausses. Cette énergie a également été déterminée par les auteurs cités.

Signalons encore que :

- pour l'indium nous ne sommes pas arrivés à mettre nettement en évidence l'isomère  $^{113}\text{mIn}$ . Il y avait bien un pic photoélectrique aux environs de 0,390 MeV, au-delà de ceux de  $^{115}\text{mIn}$ , mais trop faible pour une identification certaine

- la formation de  $^{135}\text{mBa}$  ( $t_{1/2}$  28,7 h) a été facilement observée, bien que son rendement soit faible comparé à l'excitation de  $^{137}\text{mBa}$  ( $t_{1/2}$  2,6 min).

Dans les conditions expérimentales précitées  $E = 7 \text{ MeV}$   
 $I = 100 \text{ } \mu\text{A}$   $t_{\text{max}} = 10 \text{ minutes}$ , les quantités minimales déterminables définies comme étant celles, qui donnent au maximum du pic photoélectrique un nombre de coups égal à deux fois le bruit de fond, sont indiquées dans le tableau II. Nous y avons également porté les valeurs publiées par LUKENS et al [4], relatives à une énergie d'irradiation de 3 MeV, une intensité de faisceau de 1 mA, la durée maximale d'irradiation étant 1 heure.

#### B. Améliorations possibles

Les valeurs du tableau II concernent une intensité de faisceau de 100  $\mu\text{A}$ . Avec un accélérateur linéaire d'énergie voisine ou inférieure à 10 MeV, il est facile de monter à 1 mA.

Notre montage d'irradiation était en fait très rudimentaire et pas du tout adapté à ce type d'irradiation. De sorte que par une installation judicieuse de l'ensemble cible-pneumatique on doit ici aussi gagner un facteur d'amélioration non négligeable.

De plus le faisceau ayant, pour des intensités de 1 mA, un diamètre relativement grand  $\geq 20 \text{ mm}$ , on pourra irradier des échantillons sous forme de disques de plusieurs grammes. Ainsi les teneurs minimales dosables seront de l'ordre de grandeur de celles indiquées dans le tableau III, où nous supposons toujours une irradiation de 10 minutes au maximum, dans un faisceau d'électrons de  $E = 7 \text{ à } 8 \text{ MeV}$   $I = 1 \text{ mA}$ , d'un échantillon de quelques grammes.

TABLEAU II

QUANTITES MINIMALES DETERMINABLES

Elément	Quantités minimales déterminables	
	(a)	(b)
Se	1 mg	3,3 mg
Br	0,5 -	- -
Sr	10 -	3,2 -
Y	5 -	77 -
Ag	1 -	3 -
Cd	0,5 -	1 -
In	0,5 -	0,2 -
Ba	10 -	200 -
Hf	0,1 -	0,1 -
W	20 -	- -
Ir	2 -	1,3 -
Pt	5 -	64 -
Au	0,1 -	2,5 -
Hg	20 -	37 -

(a) Nos résultats  $E = 7 \text{ MeV}$   $I = 100 \mu\text{A}$   $t_{\text{max}} = 10 \text{ min}$

(b) Résultat de LUKENS, OTVOS, WAGNER [4]

$E = 3 \text{ MeV}$   $I = 1 \text{ mA}$   $t_{\text{max}} = 1 \text{ h}$

TABLEAU III

TENEURS MINIMALES DOSABLES

Elément	Teneur minimale dosable en ppm massique
Se	10
Br	5
Sr	100
Y	50
Ag	10
Cd	5
In	5
Ba	100
Hf	1
W	200
Ir	20
Pt	50
Au	1
Hg	200

C. Etude de l'influence des divers paramètres sur les activités spécifiques induites

1. Remarque sur la section efficace des réactions  $(\gamma, \gamma')$

Contrairement à ce qui se passe pour les réactions photonucléaires  $(\gamma, n)$   $(\gamma, p)$  etc... les courbes de sections efficaces pour les réactions  $(\gamma, \gamma')$  présentent, soit deux pics, soit un premier pic à basse énergie et un accroissement progressif de la section efficace aux plus hautes énergies. Dans la plupart des cas, le premier pic est situé aux environs de 9 MeV, le second vers 18 MeV. Rappelons que les seuils des réactions  $(\gamma, n)$  ou  $(\gamma, p)$  sont voisins de 8 MeV pour les éléments moyens et lourds.

Enfin les valeurs numériques des sections efficaces dans le voisinage des maxima sont toujours relativement faibles, de l'ordre de quelques mb dans les cas les plus favorables [13] [14].

2. Influence de l'énergie des électrons accélérés sur l'activité induite

On comprend facilement d'après ce qui précède que dans ces conditions, les activités induites doivent augmenter très vite avec l'énergie des électrons. Par exemple, la variation de l'activation du Cd en fonction de l'énergie des électrons est représentée sur la figure 1. Nous avons de même représenté sur la figure 2 plusieurs courbes en coordonnées semi-logarithmiques pour les éléments suivants : Cd, In, Au, Sr et Y. On peut voir que les courbes obtenues ont aux erreurs expérimentales près des allures exponentielles. L'activité induite A étant représentée par une fonction du type :

$$A = k e^{\lambda E}$$

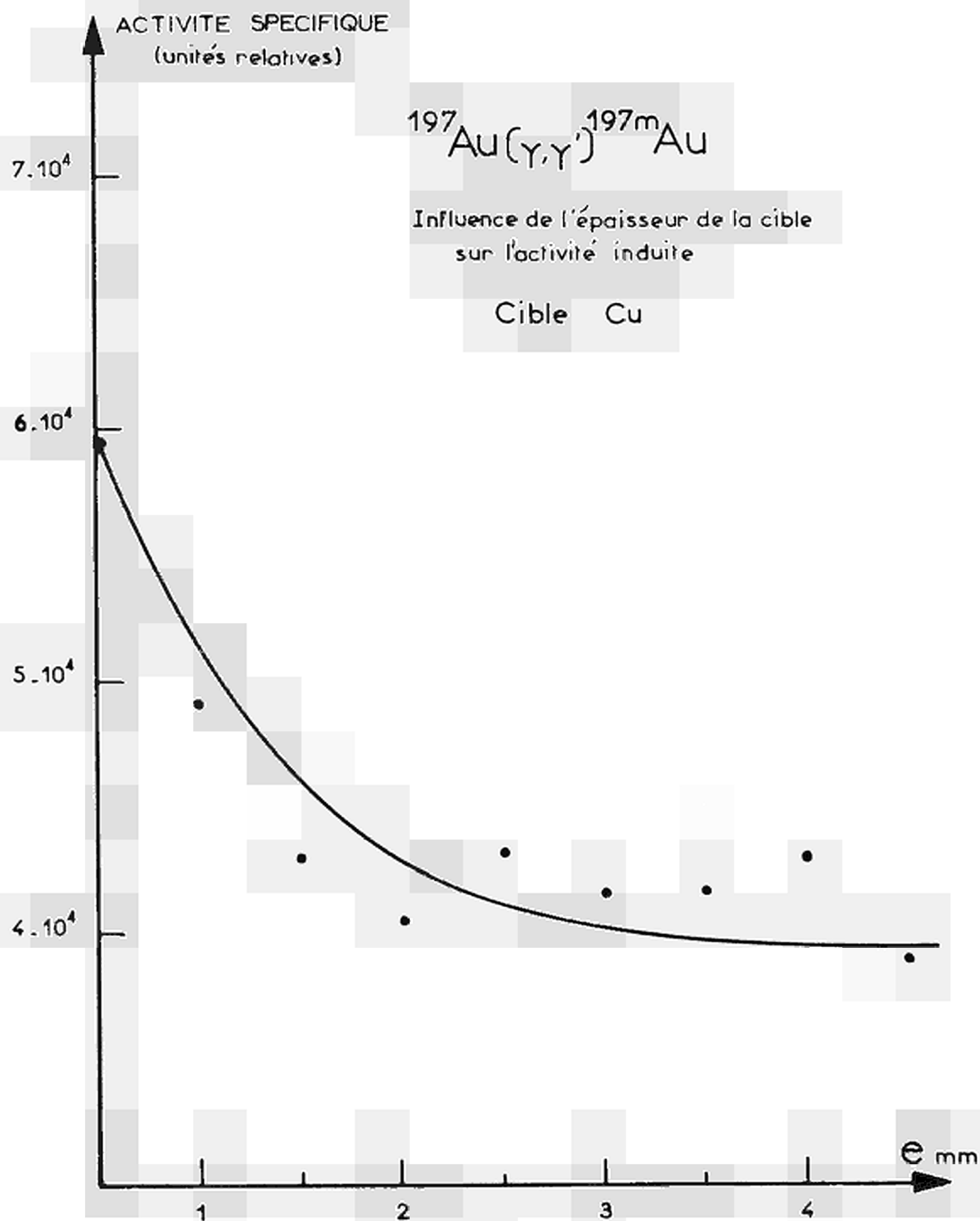


Fig. 3



Une loi du même type existe pour les activations photonucléaires [15] dès qu'on est au-delà de la résonance géante soit à partir de 30 MeV pour les éléments légers C, N et O.

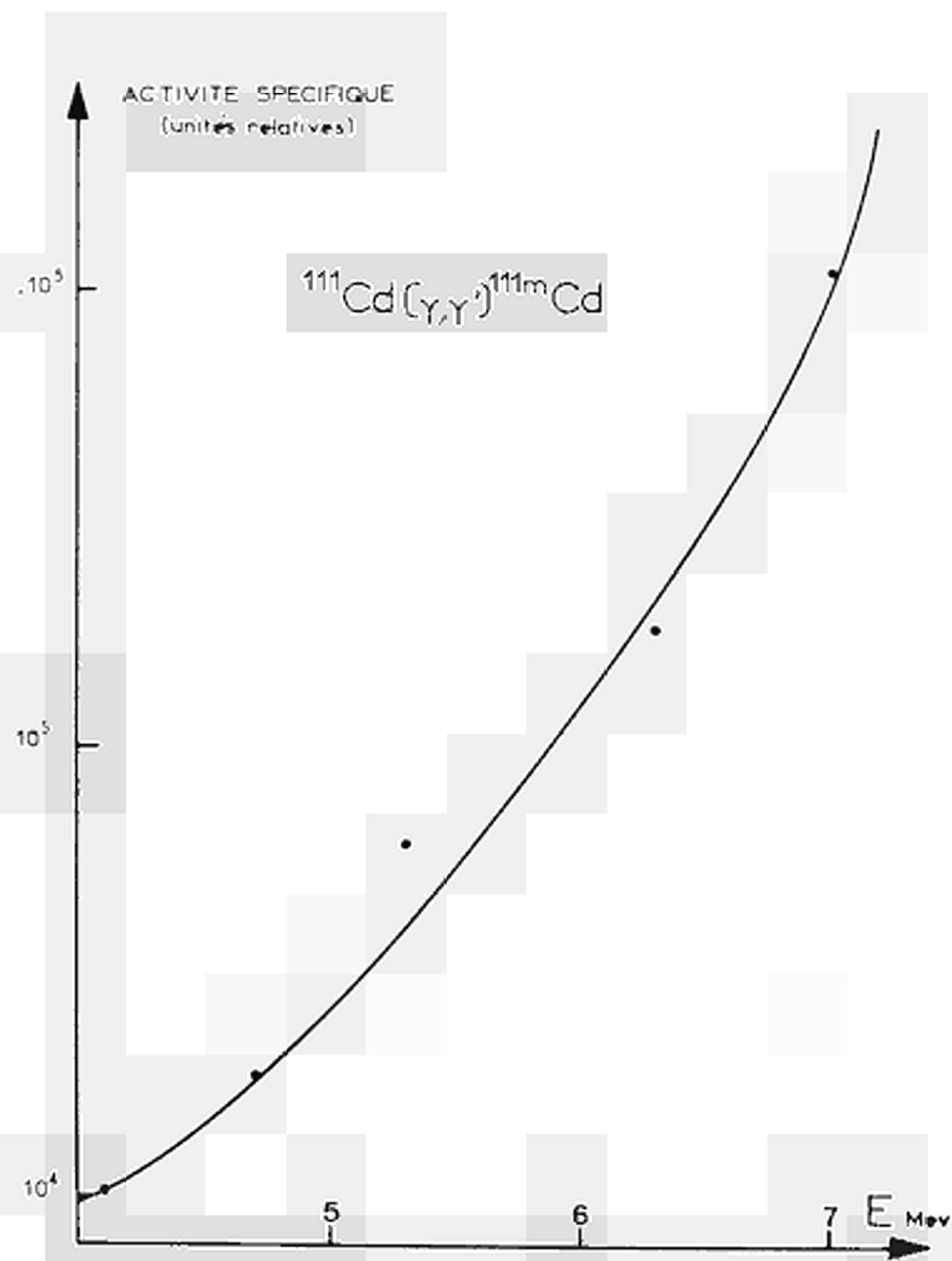
Dans les conditions expérimentales précitées les valeurs de  $\lambda$  déterminées graphiquement pour les 5 éléments étudiés sont :

Elément	$\lambda$ en $\text{MeV}^{-1}$	$t_{1/2}$
Sr	0,92	2,8 h
Y	1,73	16 s
Cd	0,77	49 mn
In	0,92	4,5 h
Au	1,26	7,2 s

L'influence globale de l'énergie des électrons sur l'activité induite apparaît ainsi clairement. On voit le gain apporté par augmentation de l'énergie des électrons en vue d'applications analytiques. Par exemple pour l'yttrium la sensibilité est améliorée d'un facteur 100 en passant de 4 à 7,2 MeV.

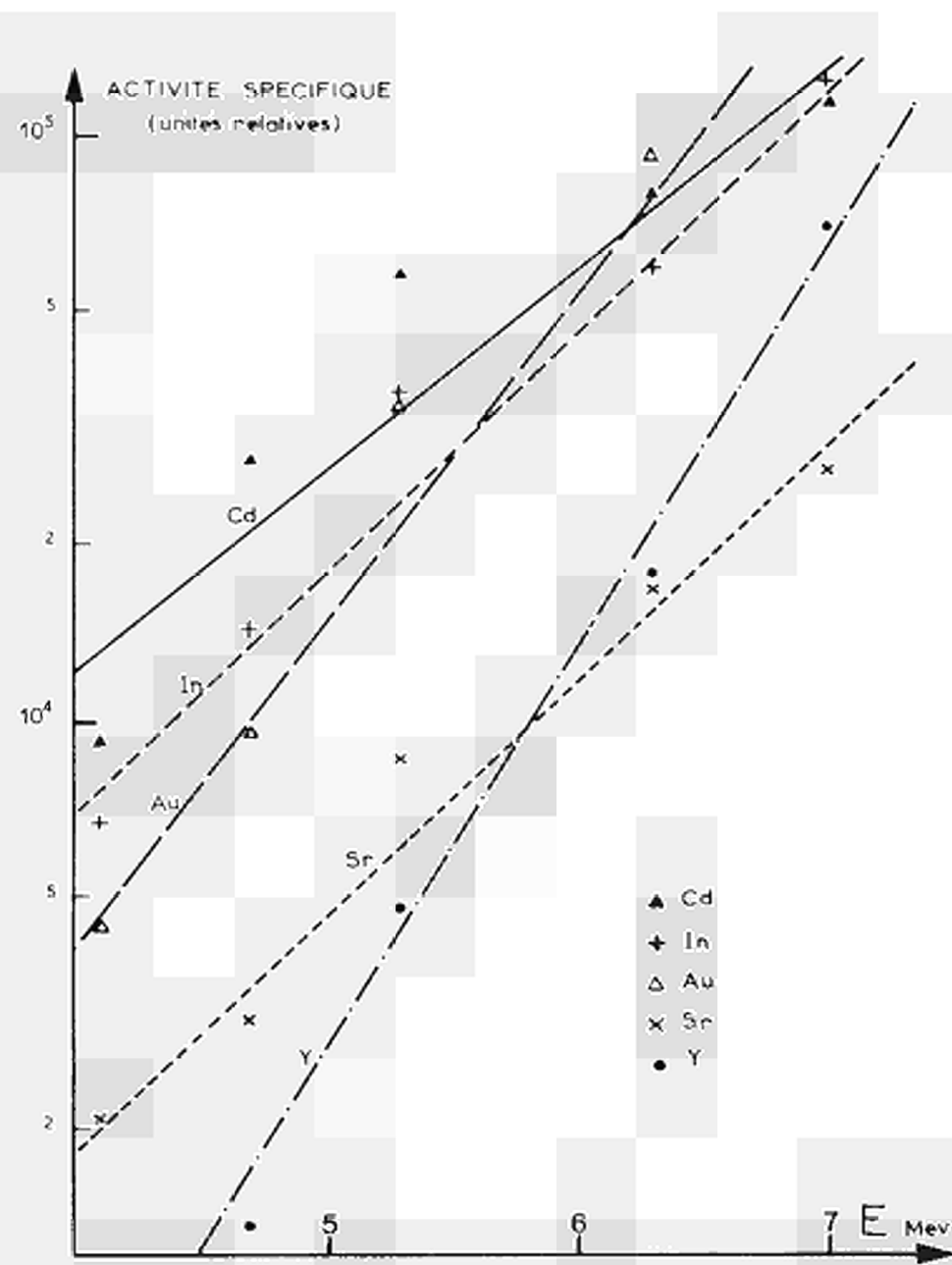
### 3. Influence du choix de la cible

Il est bien connu que le rendement de conversion est croissant avec le Z du matériau utilisé. D'où l'intérêt du platine qui de plus est inoxydable. L'épaisseur de la cible est très importante elle aussi. Pour le montrer, nous avons irradié des moniteurs d'or en utilisant des cibles de cuivre d'épaisseurs croissantes, à 7 MeV. La courbe expérimentale traduisant les résultats obtenus est représentée figure 3. Elle confirme la théorie qui prévoit que l'activation est d'autant plus grande que la cible est mince. Le rayonnement de freinage dur est en effet produit dans les premières couches, le reste de l'épaisseur contribue à l'absorption, donc à un affaiblissement du flux des photons  $\gamma$  produit.



Variation de l'activation spécifique en fonction de l'énergie du faisceau d'électrons

Fig. 1



Variation de l'activation spécifique en fonction de l'énergie du faisceau d'électrons

Fig. 2

Mais on ne peut pas choisir une cible trop mince à moins de dévier le faisceau d'électrons après sa traversée. L'échauffement des échantillons par absorption des électrons entraînerait des perturbations trop importantes. Donc il faut avoir recours à une épaisseur suffisante pour que les électrons ne puissent traverser la cible. L'utilisation d'un système de déviation électromagnétique n'est pas plus rationnel. Il faut en effet laisser un intervalle entre la cible et l'échantillon tel que les trajectoires électroniques soient complètement en dehors des zones d'activation. La perte de flux de photons qui en résulte est alors aussi grande sinon plus qu'avec une cible épaisse. D'où cette dernière solution qui est d'ailleurs de loin la plus simple.

En conclusion, il faut une cible de  $Z$  élevé dont l'épaisseur n'est pas trop supérieure au parcours des électrons.

#### 4. Influence de la distance cible-échantillon

Ces essais avaient pour but de compléter nos connaissances sur les conditions pratiques d'irradiation en vue de l'analyse par activation. En particulier on peut estimer la perte de flux de rayonnement  $\gamma$  reçu lorsque l'on éloigne l'échantillon de la cible.

Les résultats d'irradiations par électrons de 7 MeV sur un échantillon d'yttrium sont représentés sur la figure 4 pour des distances échantillon-cible  $Pt$  de 10 à 100 mm.

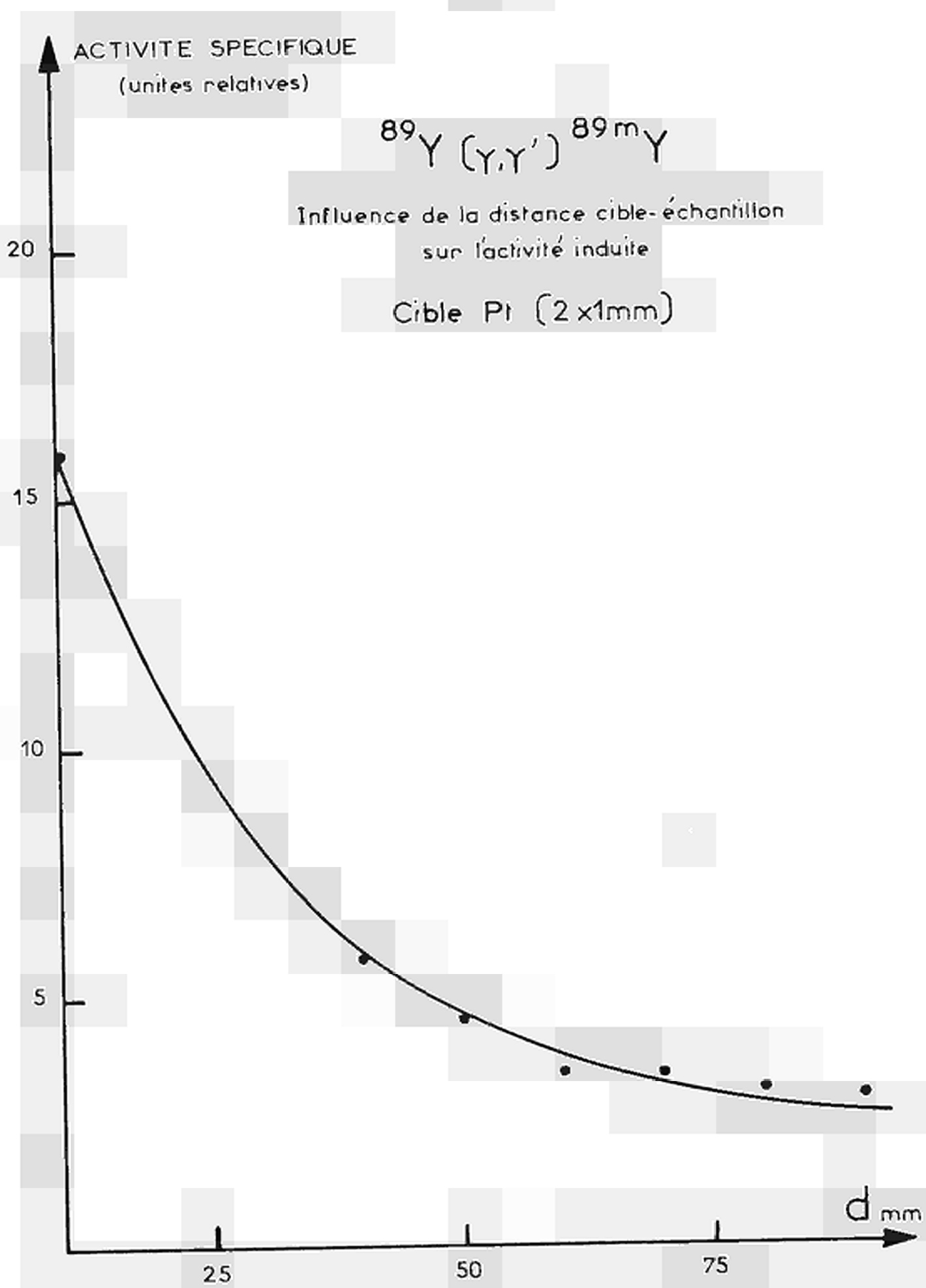


Fig. 4

#### IV - AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE LA TECHNIQUE D'ANALYSE PAR REACTIONS ( $\gamma$ , $\gamma'$ ) -

---

En irradiant avec un accélérateur convenable,  $E_{\max}$  8 à 9 MeV,  $I$  moyen  $\geq 1$  mA, la photoexcitation d'isomères nucléaires se présente comme un moyen d'analyse qualitative et quantitative applicable à une vingtaine d'éléments. Les quantités minimales déterminables étant de  $10^{-6}$  à  $10^{-5}$  gramme.

##### A. Inconvénient

Cette technique ne s'applique qu'à des éléments relativement lourds ( $Z > 31$ ). Inconvénient que ne connaissent pas les méthodes plus traditionnelles de l'analyse par activation. En particulier l'activation ( $n$ ,  $\gamma$ ) et ( $\gamma$ ,  $n$ ) et aux particules chargées.

De plus les sections efficaces de photoexcitation sont nettement plus faibles que celles des réactions avec changement du nombre de nucléons. De telle sorte que ces dernières permettent d'atteindre des sensibilités meilleures différant parfois d'un facteur  $10^3$ .

L'utilisation d'un rayonnement de freinage d'énergie relativement faible peut entraîner certaines difficultés dues à son absorption par l'échantillon et quelques problèmes en ce qui concerne le choix d'un étalon convenable.

##### B. Avantages

L'absence d'isomères nucléaires de périodes mesurables pour les isotopes stables légers, peut être considérée comme une simplification dans de nombreux cas d'analyse.

En effet, ce sont bien souvent les premiers éléments de la classification périodique qui constituent la matrice des échantillons analysés.

Par exemple : C, N, O, Na, P, S, Ce dans les milieux biologiques,

Na, Si, K, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, dans les roches

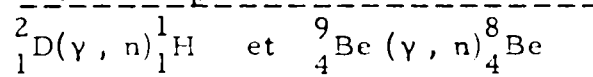
ne s'activent aucunement par irradiation dans des photons d'énergie inférieure à 8 MeV environ. Ainsi les éléments formant des isomères actifs par photoexcitation peuvent y être dosés d'une façon non destructive à des teneurs de quelques  $10^{-6}$ .

De grandes possibilités d'analyses sans séparations chimiques sont ainsi offertes par l'isométrie nucléaire.

La spectrométrie  $\gamma$  est considérablement simplifiée par rapport à celles que nécessitent habituellement les analyses par activation.

La désexcitation d'un isomère ne donne lieu en général qu'à un ou deux pics le plus souvent vers quelques centaines de KeV. Et les périodes que l'on est susceptible de rencontrer après photoexcitation sont dans beaucoup de cas assez différentes pour que l'on puisse s'affranchir d'éventuelles interférences entre rayonnements  $\gamma$ .

C. Activation par les neutrons des réactions



Ce sont les seules réactions nucléaires pouvant se produire avec des photons d'énergie inférieure à 8 MeV d'une façon sensible. Comme le signalent LUKENS et al [ 4 ], ces neutrons peuvent activer la matrice ou certaines impuretés et créer de ce fait des activités parasites.

Le deutérium peut provenir de l'eau de refroidissement de la cible. Dans le cas d'analyses portant sur des échantillons en solution il faudra étudier le problème.

Les neutrons ainsi créés sont essentiellement des neutrons rapides. Leur flux pour des échantillons ne contenant pas du deutérium et du béryllium en quantités prépondérantes est toujours très faible par rapport à celui des photons primaires.

De sorte que ces interférences potentiellement possibles n'interviennent que dans des cas tout à fait exceptionnels.

Pendant toutes nos expériences nous ne sommes jamais arrivés à mettre en évidence l'activation de l'aluminium par les deux réactions  $^{27}\text{Al} (n, \gamma) ^{28}\text{Al}$  et  $^{27}\text{Al} (n, \alpha) ^{24}\text{Na}$ . Ce qui montre bien que dans le cas général on peut considérer l'activation par les neutrons produits selon les réactions ci-dessus comme négligeable.

#### V. Conclusions

L'analyse par activation au moyen des réactions  $(\gamma, \gamma')$  peut être comparée de par sa simplicité d'utilisation à la méthode de dosage par irradiation dans les neutrons de 14 MeV.

Comme exemples d'applications citons :

- les dosages de Cd dans Zn, Hf dans Zr
- les dosages de Au, Pt, Ir, Ag, dans les minerais de métaux rares

Il faut remarquer que la plupart des anions susceptibles d'intervenir dans la composition de composés du métal étudié n'apportent aucune complication supplémentaire. C'est le cas notamment des oxydes, fluorures, chlorures, iodures, de tous les composés carbonés, azotés (nitrates, nitrures etc...) sulfurés (sulfures, sulfates, sulfites, etc...) des silicates et des phosphates. Une exception, le cas des composés du brome, puisqu'il existe de cet élément un isomère nucléaire de période 4,8 s.

Il n'y a guère d'autres techniques d'analyse par activation qui puisse prétendre s'affranchir à ce point des interférences dues à l'environnement chimique.

Nous pensons que l'analyse au moyen de l'activation ( $\gamma$ ,  $\gamma'$ ) pourrait trouver des applications intéressantes pour le dosage d'impuretés dans les corps organiques (par exemple les hydrocarbures).

La détermination d'éléments lourds dans les milieux biologiques (problème des oligo éléments) nous paraît également un domaine d'application possible.

Cette technique nouvelle devrait connaître un grand développement à côté des autres méthodes de l'analyse par activation, qu'elle ne peut prétendre remplacer, mais qu'elle complète parfois avantageusement.



BIBLIOGRAPHIE

- [ 1 ]     A. VERES  
          Int. J. of App. Rad. and Isotopes (1963)  
          Vol. 14 - p. 123-128
  
- [ 2 ]     A. VERES et I. PAVLICSEK  
          Int. J. of App. Rad. and Isotopes (1966)  
          Vol. 17 - p. 69-73
  
- [ 3 ]     M. GOLD HABER et al  
          Phys. Rev. 55, 1129 (1939)
  
- [ 4 ]     H. R. LUKENS, J. W. OTVOS et C. D. WAGNER  
          Int. J. of App. Rad. and Isotopes (1961)  
          Vol. 11 - p. 30-37
  
- [ 5 ]     J. W. OTVOS, V. P. GUINN, H. R. LUKENS et C. D. WAGNER  
          Nucl. Inst. and Methods 11 (1961) p. 187-195
  
- [ 6 ]     T. KAMINISHI et C. KOSIMA  
          Japanese J. of App. Physics (1963)  
          Vol. 2 n° 7 - p. 399-405
  
- [ 7 ]     M. BOIVIN, Y. CAUCHOIS, Y. HENO  
          Rapport Euratom EUR 3298 f - avril 1967
  
- [ 8 ]     M. LEFORT  
          La chimie nucléaire (1966) DUNOD PARIS
  
- [ 9 ]     M. GOLD HABER et R. D. HILL  
          Rev. Mod. Phys. 24 (1952) 179
  
- [ 10 ]    H. E. HUNTLEY  
          Nuclear species - MacMillan 1954 - chap. XI
  
- [ 11 ]    M. GOLD HABER et A. W. SUNYAR  
          Phys. Rev. 83 n° 5 (1951) 906
  
- [ 12 ]    Chart of the Nuclides  
          (1965) Gersbach et Sohn Verlag Germany
  
- [ 13 ]    P. KRUGER et al  
          Nucl. Phys. 62 (1965) p. 584-92

- [14] E.SILVA et J.GOLDEMBERG  
Phys. Rev. 110 n° 5 - 1102 (1958)
  
- [15] Ch.ENGELMANN  
Int. J. of App. Rad. and Isotopes (1967)  
Vol.18 - p.569-578

DISCUSSION

Mr. RICCI

When you say target ( "cible" ), do you refer to the electron  $\gamma$ -ray converter or to the sample itself ?

Mr. ENGELMANN

Il s'agit effectivement de la cible de conversion des électrons en rayonnement de freinage, cible qui intercepte le faisceau d'électrons et qui est placée devant l'échantillon à irradier.

Mr. HOLM

Do I understand this would be good for gold prospecting ?

Mr. ENGELMANN

Effectivement cette méthode semble très intéressante pour des dosages systématiques d'or dans des minerais.

Si vous disposez d'un accélérateur linéaire capable de descendre en énergie en dessous de 10 MeV, cette méthode résoudra votre problème d'une façon très élégante et peu onéreuse. Mais compte tenu du prix d'un petit accélérateur linéaire ( de 4 à 8 MeV ), et du nombre restreint d'élément que l'on peut doser ( 15 à 20 de  $Z > 31$  ), l'achat d'une machine pour cette application très particulière n'est certainement pas justifiable.

Mr. WOHLLEBEN

Welche Energie hat das  $\gamma'$  in der Reaktion ( $\gamma, \gamma'$ ) ?

Mr. ENGELMANN

Je ne pense pas qu'il soit possible d'exploiter à des fins analytiques le rayonnement  $\gamma'$  émis lors de la réaction d'excitation ( $\gamma, \gamma'$ )

En effet :

- 1) Il faudrait que la mesure se fasse près de l'échantillon où le fond continu dû au rayonnement de freinage primaire, produit par l'accélérateur, masquerait certainement cette émission  $\gamma'$ .
- 2) De plus, l'énergie de ce rayonnement  $\gamma'$  n'est pas caractéristique puisqu'égal à la différence entre le rayonnement d'excitation

$E_{\gamma}$  et celui émis lors de la désexcitation ultérieure qui lui est caractéristique. Comme  $E_{\gamma}$  peut avoir toutes les valeurs compatibles avec l'ampleur du spectre des  $\gamma$  de freinage, il en résulte que l'énergie des  $\gamma$  émis immédiatement est caractérisée par un spectre continu lui aussi.

Mr. MACHIROUX

Voudriez-vous, s'il vous plait, répéter la limite de sensibilité du Cd dans le Zn.

Mr. ENGELMANN

Les teneurs de Cd que nous avons déterminées par cette méthode étaient de 200 à 300 ppm. Mais je répète que les conditions expérimentales utilisées pour ces expériences préliminaires furent très mauvaises. De sorte qu'en irradiant dans un faisceau conçu pour l'activation ( $\gamma, \gamma'$ ) son intensité étant de 1mA on doit pouvoir descendre à 1 ppm au moins.

Mr. ALBERT

Puis je demander à Mr. LAVERLOCHERE quels sont parmi les éléments étudiés. par MM. JEROME et ENGELMANN ceux dont le dosage est aussi sensible par irradiation dans les neutrons de 14 MeV ?

Mr. ENGELMANN

Je voudrais préciser que les valeurs portées dans le tableau des teneurs minimales dosables, concernent une intensité de faisceau de 100  $\mu$ A seulement, et un ensemble de cible de conversion très mal adapté à l'analyse par activation ( $\gamma, \gamma'$ ). De sorte qu'en irradiant dans un faisceau de 1 mA avec une cible bien choisie les quantités dosables sont environ 100 fois plus petites. De Plus, l'expérience montre que l'on peut irradier des échantillons de plusieurs grammes. Ainsi des teneurs de l'ordre de la ppm sont déterminables. Je pense que dans l'ensemble, la sensibilité est aussi bonne qu'avec les neutrons rapides. Mais la simplicité des spectres  $\gamma$  des isomères créés, la variété des périodes et le nombre restreint d'isomères existants, font de cette méthode un outil analytique très simple d'utilisation, où les interférences sont inexistantes pratiquement, se justifiant surtout pour des dosages systématiques sur de très nombreux échantillons de certaines impuretés caractéristiques, dont un isomère peut être obtenu

à basse énergie (  $E < 8$  à 9 MeV environ ).

Mr. LAVERLOCHERE

- 1) Quelle est la vitesse de rotation de votre porte échantillon pour l'accélérateur linéaire ? Vous semblez trouver que cette vitesse est trop élevée. Ai-je bien compris ?
- 2) Dans le cas du cyclotron énergie fixe, quelle est la puissance maximum autorisée par le refroidissement à air que vous avez adopté ?

Mr. ENGELMANN

- 1) Nous n'avons pas encore mesuré cette vitesse de rotation. Elle est certainement de l'ordre de plusieurs centaines de tours par minute, ce qui est plus qu'il faudrait normalement. Mais la simplicité du système utilisé est telle que nous ne devrions pas avoir des difficultés d'exploitation. Aussi avons-nous préféré garder cette vitesse de rotation élevée, plutôt que d'interposer des systèmes réducteurs qui augmenteraient la complexité du dispositif.
- 2) Je ne peux pas vous dire qu'elle est la puissance maximale autorisée. Mais dans notre cas nous avons des  $\alpha$  de 44 MeV, l'intensité du faisceau est voisine de  $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , soit donc  $\simeq 100 \text{ W}/\text{cm}^2$ . Or nous n'avons pas rencontré de difficultés majeures avec cette puissance dissipée. Les températures que l'on peut atteindre font l'objet d'expériences en cours dans le cadre d'une étude très générale sur le problème du refroidissement des échantillons irradiés par des particules chargées.



USE OF THE NAVAL RESEARCH LABORATORY 60 MeV LINAC FOR  
PHOTON ACTIVATION ANALYSIS WITH PARTICULAR REFERENCE TO  
THE DETERMINATION OF FLUORINE IN SEA WATER

P. Wilkniss and V.J. Linnenboom

Naval Research Laboratory  
Washington U.S.A.

ABSTRACT

Use of the NRL 60 MeV Linac for photon activation analysis is outlined. The converter and the bremsstrahlung intensity distribution are described, as are the pneumatic transfer system and sample rotator used in the irradiations. The determination of fluorine in sea water and the problems encountered, such as interfering reactions, sample preparation etc. are discussed and some results obtained with the method are given.

#### Introduction:

Of all methods of activation analysis, photon activation seems to be suited best for the determination of small amounts of fluorine in complex matrices. This is well documented by actual determinations of fluorine by photon activation analysis in metals (1,2), stony meteorites (3), rocks and ores (4) and biological matrices (5). We have used the NRL 60-MeV Linear Accelerator to investigate the use of photon activation analysis for the determination of fluorine in sea water. The concentration of fluorine in sea water is approximately 1.4 ppm, well within the detection limits of photon activation analysis given in references 1-4 to about  $10^{-8}$  g.

#### NRL Linac:

The 60 MeV NRL Linac was constructed by the NRL staff and is described in detail by Godlove, Tobin and McElhinney (6). For activation analysis experiments we used beam 2A, in which the electron beam is deflected  $45^{\circ}$  from its original path in the accelerating section of the machine. The obtainable beam current in beam 2A varies and lies usually between 30 - 50  $\mu$ amp. This is the average beam current, measured directly on the converter. The spread of the electron energies in the beam can be controlled by slits. For our experiments the slits were usually set for a 6% energy spread. The converter which is used as the bremsstrahlung source is located several centimeters from the beam exit window. It is a copper box which contains 22 sheets of tantalum representing a thickness of  $9.76 \text{ g/cm}^2$ . The tantalum sheets are



spaced approximately 0.07 cm apart to allow for the flow of cooling water. The tantalum thickness of  $9.76 \text{ g/cm}^2$  corresponds to about 1.6 radiation lengths. This means a considerable reduction in forward bremsstrahlung yield (maximum at approximately 0.75 radiation lengths). On the other hand the electron beam is very efficiently stopped in the converter; thus sample heating is avoided. For instance, in a one-hour irradiation directly at the converter sodium metal (m.p. =  $97.5^\circ\text{C}$ ) did not melt. Furthermore, the highest bremsstrahlung intensity is obtained close to the converter. The intensity distribution in the bremsstrahlung beam at 22 MeV and 30  $\mu\text{amps}$  was measured by irradiating small pieces of Teflon foil and counting the  $\text{F}^{18}$  produced via  $\text{F}^{19} (\gamma, n) \text{F}^{18}$ . Results obtained show that in a plane parallel to the face of the converter and at a distance of 2 cm from it, the bremsstrahlung intensity decreases rapidly with distance from the center of the beam, being reduced to about 10% of the on-axis value at 2.5 cm. The on-axis bremsstrahlung intensity 6 cm from the converter is about one third of the intensity 1 cm from the converter.

#### Sample transfer system:

The discussion of the bremsstrahlung intensity distribution shows that the highest sensitivity for photon activation analysis is obtained when the sample is irradiated close to the converter. In a position close to the converter the sample volume for which a fairly uniform irradiation can be achieved is limited to approximately 1 ml because of the strong flux gradient. The irradiation is, of course, much more uniform when the sample is rotated.

Therefore we have constructed a pneumatic system by means of which the sample may be transferred from a remote outside location to the irradiation position directly in front of the converter,

rotated during irradiation, and then returned to the outside location. The samples are packed in small screw-capped aluminium containers of 0.7 ml usable volume. During the irradiation the aluminium rabbits are rotated at approximately 300 rpm by an electric spinner system. When the rabbit reaches the irradiation position it activates a microswitch, which in turn starts the rotator and also a clock for timing the irradiation period. For optimum positioning of the sample in the bremsstrahlung field the rotator is lined up against the dark spot on a glass plate which is irradiated directly with the electron beam. To irradiate the glass plates with the electron beam and also to allow the use of this beam by other experimenters the converter and the rotator can be simultaneously moved out of the electron beam by remote control.

#### Determination of fluorine in sea water

The first practical application of the NRL Linac and the transfer system was for the photon activation analysis of fluorine in sea water. Since this determination is usually carried out by a spectrophotometric method developed by Greenhalgh and Riley (7), it is relevant to consider briefly the advantages of the photon activation technique for this specific case. Aside from the often discussed advantages of activation analysis for trace determinations in general, an important consideration in developing this particular procedure is that photon activation analysis should allow the determination of fluorine, bromine, and iodine in a single sample of sea water. These halogen ratios are of interest, because they shed light on geochemical processes. Neutron activation analysis has been used extensively by Winchester et al (8) to determine chlorine, bromine and iodine ratios in many geological samples. Fluorine which is not readily determined by neutron activation analysis was omitted but it now seems possible to fill this gap by means of the photon activation technique described here. Finally the interest of chemical

oceanographers is not limited to sea water only, but to a variety of specimens as sediments, fossils, bones, organic matter etc., all of which can be analysed for fluorine by photon activation analysis much more conveniently than by other chemical methods. Therefore, the photon activation technique for the analysis of fluorine in sea water which is reported here is considered as a first step to the general use of the method for other types of samples of marine geochemical interest.

#### Interfering reactions:

The most serious interfering reaction is  $\text{Na}^{23}(\gamma, \alpha n)\text{F}^{18}$ , because of the high Na/F ratio in sea water. The yield curve for  $\text{Na}^{23}(\gamma, \alpha n)\text{F}^{18}$  which was first measured by Engelmann (1) rises steeply a few MeV above the Q value of 20.9 MeV. We have also measured the yield curve for  $\text{Na}^{23}(\gamma, \alpha n)\text{F}^{18}$  because of our different experimental set up. For these experiments the pneumatic transfer system and sample rotation were not used. Sodium metal which was purified by vacuum distillation was packed in a screw-capped aluminium container. This container was sandwiched between foils of pyrolytic graphite and Teflon, which served as flux monitors. The samples were irradiated at increasing energies from the 20 to 28 MeV, at an average beam current of 30  $\mu\text{amp}$  and 30 min irradiation time. After the irradiation a radiochemical separation of fluorine by distillation as  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  was performed, preceded by a  $\text{AgNO}_3$  precipitation to scavenge bromine contamination. The yield curve for the  $\text{Na}^{23}(\gamma, \alpha n)\text{F}^{18}$  reaction agreed fairly well with that obtained by Engelmann. A detailed comparison is not possible because of different experimental parameters. While Engelmann still observes the  $\text{Na}^{23}(\gamma, \alpha n)\text{F}^{18}$  reaction at 22 MeV, we do not, because fluorine contamination in the sodium metal masks any  $\text{Na}^{23}(\gamma, \alpha n)\text{F}^{18}$  yield below 23 MeV. Therefore, we find an apparent threshold of 23 MeV for the reaction. However, this must be regarded only as an

upper limit, not only because of the fluorine contamination in the sodium, but also because of the very low  $\gamma$ -photon intensity at the maximum electron beam energy due to the thickness of our converter. Operation of the Linac at an energy of 22 MeV successfully avoids interference by the  $\text{Na}^{23}(\gamma, \alpha n)\text{F}^{18}$  reaction.

Another interfering reaction which we investigated is the initiation of  $\text{O}^{18}(\text{p}, \text{n})\text{F}^{18}$  by recoil protons. It is well known that this reaction occurs in water-moderated reactors, where the collision of energetic neutrons with hydrogen atoms produces the recoil protons. The converters used for the production of bremsstrahlung from Linacs are also sources of energetic neutrons, because of the high photo neutron cross sections of the high-Z elements used. It therefore seemed possible that these photoneutrons could create recoil protons in collision with the hydrogen atoms of the sea water sample, and thus would interfere with the fluorine determination by producing  $\text{F}^{18}$  from  $\text{O}^{18}(\text{p}, \text{n})\text{F}^{18}$ . The purest substance available for the experiments was triply distilled water. To avoid contamination of the water sample and to prevent loss of carrier-free  $\text{F}^{18}$  to the aluminium container walls the samples were irradiated as ice. The ice was contained in a cavity near one end of an aluminium rod, the lower end of which was immersed in liquid nitrogen in order to keep the sample frozen during the irradiation. These experiments showed that the  $\text{O}^{18}(\text{p}, \text{n})\text{F}^{18}$  reaction takes place to a significant extent in the irradiated water at an energy of about 30 MeV. It was further concluded that  $\text{O}^{18}(\text{p}, \text{n})\text{F}^{18}$  is initiated by protons produced from the  $\text{O}^{16}(\gamma, \text{p})\text{N}^{15}$  reaction, because only irradiations in the bremsstrahlung beam produced  $\text{F}^{18}$ , whereas irradiations outside the bremsstrahlung beam at comparable fast neutron intensities did not produce  $\text{F}^{18}$ . The  $\text{O}^{18}(\text{p}, \text{n})\text{F}^{18}$  reaction, however, was not observed at 22 MeV; thus it will not interfere with the fluorine determination when irradiations are carried out

at this energy.

Finally, the production of  $F^{18}$  from Ne according to  $Ne^{20}(\gamma, d)F^{18}$ ,  $Q = -21$  MeV was considered. No yield or cross section data were available, but the very low concentration of Ne in sea water of  $2 \times 10^{-11}$  gNe/g makes any interference from this reaction unlikely.

#### Sample preparation:

The irradiation of sea water itself is disadvantageous because of the limited sample volume available. Therefore, the water was removed from the sample by drying. Simple evaporation in a desiccator led to very inhomogeneous samples. Therefore, a freeze drying technique was used. Three ml of sea water were rapidly frozen in liquid nitrogen to avoid fractionation and were then subjected to freeze drying for 16 hours. The resulting white powder was packed in a small polyethylene bag and wrapped in addition in aluminium foil.

To check the method, artificial sea water samples were prepared from triply distilled water and the purest ingredients available. Standard samples were prepared the same way but containing three times the amount of sodium fluoride as the regular samples.

#### Irradiation conditions:

For the irradiations one sea water sample and one standard sample were packed in one aluminium rabbit. They were irradiated for 20 min, at an average beam current of 30  $\mu$ amps.

#### Radiochemical separation:

A radiochemical separation of  $F^{18}$  after the irradiation is of course necessary. The other halogenes were first removed by precipitation with  $AgNO_3$ , followed by the well established

distillation of fluorine as  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ . Finally,  $\text{PbClF}$  was precipitated and counted.

#### Counting:

The  $\text{F}^{18}$  decay curves were followed for at least 4 half lives with a coincidence counting arrangement. Two 3 x 3" NaI/Tl Scintillation crystals were used, together with two single channel analyzers set at the 0.51 MeV annihilation peak, a fast coincidence and a scaler and timer. Least squares analysis of the counted data was performed by using the CLSQ decay curve analysis program (9).

#### Results and Discussion:

Table I shows results obtained for the determination of fluorine in artificial sea water. The standard samples contained 4.37  $\mu\text{gF/g}$  and the sea water contained 1.43  $\mu\text{gF/g}$ . These values include a fluorine blank value of 0.05  $\mu\text{gF/g}$  found in artificial sea water, which was prepared without adding NaF.

The table shows that accuracy and precision of the method are acceptable.

The method was also tested on real sea water samples, where 1.34  $\mu\text{gF/g}$  were found in good agreement with a value of 1.29  $\mu\text{gF/g}$  found by other investigators using a spectrophotometric method.

The overall sensitivity of the method was calculated to be about  $3 \times 10^{-8}$  g of fluorine for an irradiation of 220 min ( 2 half lives of  $\text{F}^{18}$ ) at a beam current of 45  $\mu\text{amps}$ . This corresponds to the detection of 0.006 ppm of fluorine in sea water, when a 5 g sample is used.

TABLE I

Irradiation No.	CPM at Irr. End Standard	Sample	$\mu\text{gF/g}$ added	Sea Water found
1.	$893 \pm 7$	$295 \pm 4$	1.43	1.45
2.	$922 \pm 6$	$296 \pm 4$	1.43	1.41
3.	$690 \pm 7$	$211 \pm 4$	1.43	1.34
4.	$735 \pm 7$	$251 \pm 4$	1.43	1.49

Average :  $1.42 \pm 0.06$   $\mu\text{g F/g}$  (or  $\pm 5\%$ )

#### ACKNOWLEDGEMENT

We are grateful to Dr. Godlove and the Linac Branch for many irradiations and helpful discussions, also to Mr. Hoover and his group for the loan of equipment and advice and to Mr. Earl Davis who helped with the chemistry and the counting.

References

- 1) C. Engelmann, " Emploi de particules autres que les Neutrons en analyse par activation." Rapport CEA-R 2559, Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, July 1964
- 2) P. Albert, Chimia (Aarau) 21, 32 (1967)
- 3) G.W. Reed, Geochim. Cosmochim. Acta, 28 1729 (1964)
- 4) A.K. Berzin, D.F. Bepalov, V.M. Zaporozhets, S.A. Kantor, D.I. Leipunskajar, V.V. Sulin, I.I. Feldman and Yu.S. Shimelevich, Atomic Energy Rev. 4, 59 (1966)
- 5) G.H. Andersen, Trans. Am. Nucl. Soc. 10 , 63 (1967)
- 6) T. Godlove, R. Tobin and J. McElhinney, Report of NRL Progress, January 1964, p. 1
- 7) R. Greenhalgh and J.P.Riley, Anal.Chim.Acta 25, 179 (1961)
- 8) J.W. Winchester and R.A. Duce, Naturwissenschaften 54 110(1967)
- 9) J.B. Cumming, " The Brookhaven Decay Curve Analysis Program." Applications of Computers to Nuclear and Radiochemistry, Proc. of a Symposium, Gatlinburg, Tennessee, Oct. 17-19, 1962



## DISCUSSION

Mr. ENGELMANN

Je voudrais savoir quel est le diamètre approximatif du faisceau d'électrons.

Mr. WILKNISS

The diameter is about 1 cm.

Mr. ENGELMANN

La courbe représentative du gradient transversal, de votre faisceau de photons  $\gamma$  de freinage, est en effet tellement pointue, qu'on pourrait croire que le faisceau d'électrons a un diamètre très inférieur à 1 cm. En effet d'après nos expériences à 35 MeV, avec une épaisseur de cible Platine de 6 mm, ce gradient transversal est beaucoup moins important que le vôtre, pour une tache faisceau également voisine de 1 cm.

Mr. HOLM

A comment on the beam size determination :

We have irradiated Cu and Lucite sheets and done autoradiography to determine the beam intensity profile. It works well on the machine we used.

Mr. WILKNISS

We have also used Lucite but have not performed autoradiography, this is an interesting possibility.

Mr. HOLM

Why not use a long stationary sample with standards at each end ?

Mr. WILKNISS

With this method we have obtained very bad results, as far as precision is concerned.

Mr. HOLM

Why not use large diameter standards and samples and count the complete samples. For example if the beam is 1 cm in diameter, use samples and standards 3 cm in diameter. The beam wandering should not be important.

Mr. WILKNISS

This has disadvantages because one cannot use the comparator method.

Mr. GRAHAM

What was the material of the distillation equipment in which the distillation of the  $\text{SiF}_4^-$  complex was carried out ?

Mr. WILKNISS

From a regular pyrex glas distiller.

Mr. GRAHAM

Can Dr. WILKNISS comment on the nature & suitability of the  $\text{PbClF}$  precipitate he used ?

Mr. WILKNISS

The  $\text{PbClF}$  precipitate was always satisfactory, but precipitating conditions, especially the pH, are very important.

Mr. ENGELMANN

Je crois effectivement que le système rotatif est indispensable si l'on veut des résultats reproductibles d'une expérience à l'autre.

Une autre solution consiste naturellement à se placer très loin derrière la cible de conversion où le faisceau de photons  $\gamma$  est certainement homogène. Mais alors du fait de la variation du flux suivant  $1/d^2$ , les activités spécifiques induites seront très faibles et les possibilités de dosage fortement réduites compte tenu des faibles intensités de faisceau (quelques dizaines de  $\mu\text{A}$ ) dont nous disposons.

Le problème sera à reconsidérer quand nous disposerons d'un linéaire capable de fournir des faisceaux des plusieurs centaines de  $\mu\text{A}$ , voir quelques mA, en courant moyen.

Mr. REVEL

Le fait de disposer deux étalons recouvrant exactement les faces avant et arrière de l'échantillon ne suffit pas à donner un étalonnage correct.

En opérant de la sorte, nous avons souvent constaté des différences importantes entre l'activité des deux étalons. Une des explications peut être que l'axe du faisceau n'était pas exactement perpendiculaire à la surface irradiée. Dans ces cas les faces avant et arrière sont irradiées inégalement. Augmenter la taille de l'échantillon par rapport à celle du faisceau constitue une limite de la méthode, aussi la solution de l'échantillon tournant dans le faisceau nous paraît préférable.

Mr. ENGELMANN

Je voudrais tout d'abord préciser que les expériences dont fait état Mr. REVEL ont été faites dans notre laboratoire.

Les résultats antagonistes trouvés s'expliquent, je pense, par le fait que Mr. REVEL a irradié un empilement de disques, dont chacun a un grand volume, avec notre système dans lequel les cartouches tournent avant d'être en position d'irradiation normale, dans le faisceau de photons  $\gamma$ . Ainsi la partie médiane de son empilement sera plus fortement irradiée que le côté le plus près du faisceau en position normale. Nous avons également obtenu des résultats de ce genre chaque fois que la rotation ne s'est pas effectuée très rapidement comparativement au temps d'irradiation total. De toute façon nos recherches sur la forme du faisceau de photons  $\gamma$  de freinage, montrent que juste derrière la cible existe une zone de perturbation dont nous n'avons pu expliquer à ce jour l'origine et qui s'étend sur 1 à 2 cm environ. Au-delà de cette zone le gradient d'activation longitudinal suit une loi exponentielle et est caractérisé par une distance moitié  $d_{1/2}$  correspondante à une réduction de l'activation dans un rapport 2. Par exemple pour une cible de platine d'épaisseur 6 mm nous avons trouvé  $d_{1/2} = 28 \pm 3$  mm pour l'activation du carbone. Cette valeur semble indépendante de l'énergie entre 22 et 45 MeV.

Mr. GIRARDI

I think that another good reason in favour to the technique of Mr. WILKNISS is that by freezing the sample immediately after collection and keeping it continuously in the solid phase he can keep contaminations, exchange reactions with containers, and precipitation reactions to the very minimum. This would not be possible by irradiating a large volume of water in the liquid phase.

Die Distillation von  $^{18}\text{F}$  - unter Zusatz von Fluorträger - führt nach ca. 20 Min. zu einer Ausbeute von 80 bis 90%. Nach einer Minute liegt die Ausbeute bei etwa 15 bis 20%. Wir haben das Fluor aus perchlorsaurer Lösung im Wasserdampfstrom als  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  abdestilliert.

SUR L'ETUDE DES POSSIBILITES D'ANALYSE DE TERRES RARES PAR IRRADIATION DANS  
LES PHOTONS  $\gamma$  DE HAUTE ENERGIE

---

p a r

A. OWLYA<sup>\*</sup>, R. ABDEYAZDAN<sup>\*\*</sup> et Ph. ALBERT

Laboratoire d'Analyse par Activation du C.E.C.M.-C.N.R.S.- VITRY/SEINE

---

R E S U M E

Ce travail constitue une suite aux recherches de E. SCHWEIKERT et Ph. ALBERT (6).

Des échantillons métalliques et des oxydes des éléments des terres rares et de l'yttrium ont été irradiés dans les photons  $\gamma$  à des énergies maximales comprises entre 25 et 45 MeV.

Il s'agissait d'identifier les radioisotopes produits et de mesurer les radioactivités observées.

Les résultats de ces mesures sont considérés à deux points de vue ;

1/ Possibilité de dosage de chaque élément irradié.

2/ Interférence éventuelle de l'activité des radioisotopes produits par l'irradiation des éléments des terres rares dans le dosage du carbone (par  $^{14}\text{C}$ ) et de l'oxygène (par  $^{18}\text{O}$ ). Il est ainsi possible de préciser si les dosages de ces deux impuretés pourront être envisagés sans séparations chimiques ou exigeront celles-ci.

Nous montrons que l'irradiation dans les photons  $\gamma$  peut être un moyen de dosage très sensible de certains éléments des terres rares.

I N T R O D U C T I O N

L'analyse par activation s'est beaucoup développée grâce aux possibilités d'irradiation par les neutrons thermiques, dans les réacteurs nucléaires.

Cependant, pour certains éléments comme l'oxygène, le carbone et l'azote, notamment l'irradiation dans les neutrons thermiques ou rapides

.../

---

<sup>\*</sup>M. Sc. de l'Université de Téhéran. Instructeur de Chimie analytique au Centre d'Etudes Nucléaires de Téhéran.

<sup>\*\*</sup>Ing. Chimiste de l'Université de Téhéran - Chef du Department de Chimie de l'Ecole Militaire de Téhéran.

/...

ne permet pas un dosage très sensible.

Pour d'autres éléments comme la plupart de ceux du groupe des terres rares, le cadmium, le bore etc..... l'analyse de leurs impuretés par irradiation dans les neutrons thermiques pose des problèmes difficiles car ils absorbent très fortement les neutrons et l'activation des impuretés n'est pas uniforme dans les échantillons qui sont de plus très radioactifs.

Certains dosages comme celui du nickel dans le cuivre ne peuvent pas être effectués par irradiation dans les neutrons thermiques ou rapides avec une bonne sensibilité.

Il a été montré par divers chercheurs (1),(2),(3),(4),(5),(6),(7),(8), que l'irradiation dans les photons  $\gamma$  de hautes énergies peut être une autre méthode d'analyse par radioractivation très intéressante pour le dosage de certains éléments.

Les éléments comme l'oxygène, le carbone et l'azote donnent des réactions nucléaires qui peuvent conduire au dosage très sensible de ces impuretés (3), (4), (5), (8).

E. SCHWEIKERT et Ph. ALBERT ont étudié les réactions nucléaires produites par irradiation dans les photons  $\gamma$  de 24 éléments (6).

Dans le but de compléter cette étude nous nous sommes proposés dans ce travail de rechercher les radionucléides produits par l'irradiation des éléments des terres rares et l'yttrium dans les photons  $\gamma$ . En effet, ces éléments n'absorberont pas les photons  $\gamma$  comme cela se produit pour les neutrons thermiques.

Ce travail constitue la suite des recherches effectuées par E. SCHWEIKERT et Ph. ALBERT (6) sur l'étude des possibilités de dosage des éléments par irradiation dans les photons  $\gamma$ .

Nous donnerons les résultats de nos expériences qui seront décrites

.../

/...

entièrement dans d'autres articles (8),(10).

Cependant, nous ferons à titre d'exemple la description des études effectuées pour le samarium et le néodyme.

## I - APPAREILLAGE UTILISE

Les irradiations ont été effectuées dans les photons  $\gamma$  du rayonnement de freinage des électrons grâce à l'accélérateur linéaire du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay.

Cet accélérateur a été modifié depuis les premières expériences de E. SCHWEIKERT et il peut accélérer des électrons jusqu'à 45 MeV. Il est ainsi possible d'obtenir des faisceaux d'électrons de 25 MeV à 45 MeV. Ceux-ci sont arrêtés sur une cible de platine et les échantillons sont irradiés derrière cette cible à très faible distance (de l'ordre de 10 cm) dans des conditions qui seront décrites par Ch. ENGELMANN dans un autre article du rapport de cette conférence (Cf. article sur les dispositifs d'irradiation dans les photons  $\gamma$  et les particules chargées à Saclay, page .....).

Les mesures de radioactivité ont été effectuées en spectrométrie  $\gamma$  en utilisant des détecteurs INa (Tl) de grandes dimensions (80 x 100 mm) et des sélecteurs à 400 mémoires (SA 40 Intertechnique). Un appareillage complémentaire permettait de compter en coïncidence les photons  $\gamma$  de 511 KeV émis par annihilation des  $\beta^+$ .

## II - METHODE D'ETUDE

Les échantillons ont été irradiés sous enveloppe de feuille d'aluminium pendant 5 minutes en général. Dans quelques cas il a été fait des irradiations plus courtes (1 minute) ou plus longues (10 minutes) pour favoriser

.../...

/...

l'activation des radioisotopes de courtes ou longues périodes.

Après irradiation la radioactivité des échantillons était mesurée en spectrométrie  $\gamma$  et on recherchait les différents pics décelables. La décroissance de la radioactivité était suivie pour chaque pic photoélectrique décelé.

La décroissance de l'activité mesurée en coïncidence était également suivie.

De toutes ces mesures on a déduit les activités mesurées pour chaque pic photoélectrique et on a calculé les valeurs à la fin de l'irradiation.

Tous les résultats présentés sont des valeurs confirmées par plusieurs irradiation effectuées dans des conditions identiques ou voisines. La dispersion des résultats était de l'ordre de 10 % pour les valeurs de radioactivité des isotopes produits par des réactions nucléaires sur les éléments des terres rares.

Les éléments lanthane, cerium, samarium, gadolinium, dysprosium et yttrium, ont été irradiés sous forme métallique. Les échantillons nous avaient été donnés par Monsieur F. TROMBE, Directeur du Laboratoire des terres rares du C.N.R.S. (Bellevue).

Après l'irradiation et avant les mesures les plaquettes de ces métaux étaient décapées afin d'éliminer les pellicules superficielles d'oxyde qui pouvaient également contenir du carbone adsorbé sous forme de gaz carbonique.

Nous rappellerons que ce phénomène a été nettement mis en évidence pour l'aluminium (11).

Dans ces métaux nous avons recherché s'il était possible de déceler  $^{15}\text{O}^{\pi}$  ( $T = 2,1 \text{ mn}$ ) et  $^{11}\text{C}^{\pi}$  ( $T = 20 \text{ mn}$ ) sans séparation chimique.

.../



/...

Dans quelques cas (yttrium, samarium et gadolinium) nous avons effectué une évaluation de la teneur en carbone en séparant par combustion dans l'oxygène le  $^{11}\text{C}^{\pm}\text{O}_2$ .

Les autres éléments des terres rares : praséodyme, néodyme, europium, holmium, erbium, thulium, ytterbium et lutécium, ont été irradiés sous forme d'oxydes purs. Dans ces oxydes irradiés nous avons seulement recherché les isotopes produits par des réactions sur les éléments des terres rares.

### III - EXEMPLES DE LA RECHERCHE DES ISOTOPES PRODUITS PAR IRRADIATION DU SAMARIUM ET DU NEODYME

#### Cas du samarium -

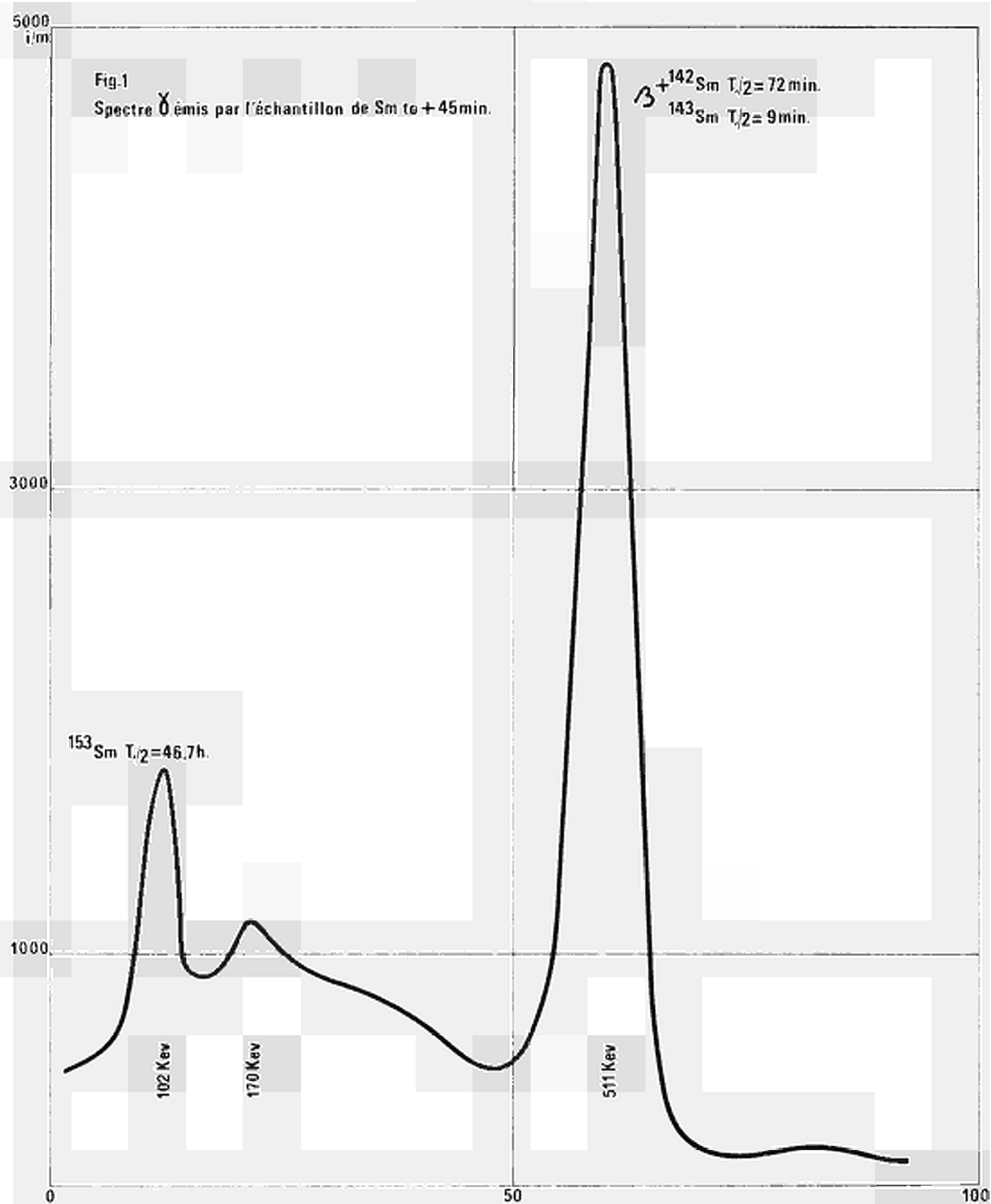
Cet élément a sept isotopes naturels dont trois sont très faiblement radioactifs.

Nous avons d'abord dressé la liste des isotopes radioactifs qui peuvent être produits par des réactions :  $(\gamma, n)$ ,  $(\gamma, 2n)$ ,  $(\gamma, p)$ ,  $(\gamma, np)$ ,  $(\gamma, d)$ ,  $(\gamma, nd)$ ,  $(\gamma, t)$ ,  $(\gamma, nt)$ ,  $(\gamma, {}^3\text{He})$ ,  $(\gamma, n{}^3\text{He})$ ,  $(\gamma, \alpha)$ ,  $(\gamma, n\alpha)$ , sur le samarium (12).

Après irradiation de 5 minutes dans un faisceau de photons  $\gamma$  produits par un courant de 24  $\mu\text{A}$  d'électrons de 25 MeV, nous avons étudié la radioactivité de l'échantillon de samarium (155 mg).

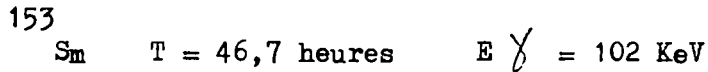
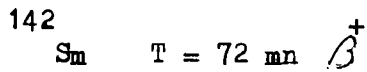
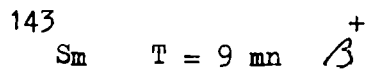
Le spectre  $\gamma$  présente seulement 2 pics  $\gamma$  nettement visibles à 511 KeV et 102 KeV (figure 1). La décroissance de la radioactivité correspondant à chaque pic montre que le rayonnement à 511 KeV est émis par des isotopes de 9 minutes et 72 minutes de périodes tandis que le rayonnement à 102 KeV est émis par un isotope de période 46,7 heures.

.../



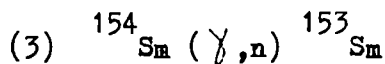
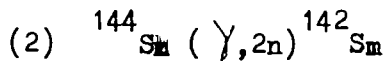
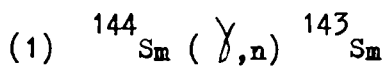
/...

On peut supposer que ces périodes et les énergies  $\gamma$  observées correspondent aux isotopes :



qui sont les seuls ayant ces caractéristiques dans la liste dressée précédemment.

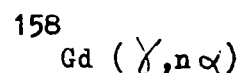
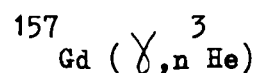
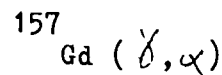
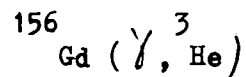
Les réactions qui peuvent produire ces isotopes par irradiation du samarium sont :



En examinant le tableau de toutes les réactions nucléaires pouvant produire ces isotopes par irradiation d'un élément quelconque nous trouvons que :

a) les réactions (1) et (2) sont les seules pouvant produire le  $^{143}_{\text{Sm}}$  et le  $^{142}_{\text{Sm}}$ .

b) les autres réactions pouvant produire  $^{153}_{\text{Sm}}$  sont :



Cependant, en irradiant du gadolinium dans les photons  $\gamma$  nous n'avons pas décelé la période de 46,7 h. pour une énergie  $\gamma$  de 102 KeV ; donc ces réactions ne se produisent pas à une intensité décelable dans nos expériences.

/...

c) en irradiant le même samarium dans les neutrons thermiques nous avons trouvé que le  $^{153}\text{Sm}$  produit/bien le même spectre que celui que nous avons observé pour la période de 46,7 heures après irradiation en photons  $\gamma$ . Nous remarquerons que l'irradiation en photons, dans nos conditions expérimentales a produit des quantités notables de  $^{153}\text{Sm}$  par ( $\gamma, n$ ) mais que nous n'avons pas décelé de  $^{155}\text{Sm}$  ( $T = 23 \text{ mn}$ ) qui est produit par ( $n, \gamma$ ) dans les neutrons thermiques. Cela signifie que les neutrons rapides, dans nos conditions d'irradiation sont beaucoup moins efficaces que les photons sur ces deux isotopes du samarium.

Le tableau I donne les sensibilités de détection du samarium par les 3 isotopes identifiés.

L'irradiation à 35 MeV ( $E_{\text{max}}$  des électrons) n'a pas montré la création d'autres radioisotopes.

#### Remarques -

Nous n'avons pas décelé de période de 20 minutes dans la décroissance de l'activité  $\gamma^+$  (511 KeV). D'autre part, nous remarquerons que le  $^{143}\text{Sm}$  de période 9 minutes gênera la détection de faibles concentrations d'oxygène ( $^{15}\text{O}$  à une période de 2,1 minutes).

En cherchant à séparer par combustion le  $^{11}\text{CO}_2$  qui a pu être produit par l'irradiation du samarium métallique nous avons trouvé de très faibles activités de carbone 11 et les teneurs en carbone évaluées à l'aide d'un étalon de mylar étaient de l'ordre de 18 à 38 ppm.

#### Cas du néodyme -

Le néodyme a également 7 isotopes naturels.

Nous avons dressé la liste des isotopes radioactifs qui peuvent être produits par les réactions ( $\gamma, n$ ), ( $\gamma, 2n$ ) - - - sur le néodyme. (voir samarium .

.../

TABLEAU I

Limite de détection à  $t_0$

(100 imp/mn -  $A_t$  = Activité pour t minutes irradiation)

ISOTOPE		Limite de détection	Condition
$^{143}\text{Sm}$	a	1,69 $\mu\text{g}$	A 5 mn
		0,540 $\mu\text{g}$	A sat.
	b	0,497 $\mu\text{g}$	A 5 mn
		0,158 $\mu\text{g}$	A sat.
511 KeV			
$^{142}\text{Sm}$	a	862 $\mu\text{g}$	A 5 mn
		82,7 $\mu\text{g}$	A 72 mn
		41,3 $\mu\text{g}$	A sat.
	b	46,29 $\mu\text{g}$	A 5 mn
		4,44 $\mu\text{g}$	A 72 mn
		2,22 $\mu\text{g}$	A sat.
T $1/2$ = 72 mn			
511 KeV			

a = 25 MeV 24  $\mu\text{A}$

b = 35 MeV 25  $\mu\text{A}$

TABIEAU I

Limite de détection à to

(100 imp/mn - At = Activité pour t minute irradiation)

ISOTOPE		Limite de détection	Condition
<sup>143</sup> Sm 9 mn 511 KeV	a	1,69 µg	A 5 mn
		0,540 µg	A sat.
	b	0,497 µg	A 5 mn
		0,158 µg	A sat.
<sup>142</sup> Sm T 1/2 = 72 mn 511 KeV	a	862 µg	A 5 mn
		82,7 µg	A 72 mn
		41,3 µg	A sat.
	b	46,29 µg	A 5 mn
		4,44 µg	A 72 mn
		2,22 µg	A sat.

a = 25 MeV 24 µA

b = 35 MeV 25 µA

TABLEAU I (suite)

Limite de détection à to

100 imp/mn - At = Activité pour t minute h et j irradiation

ISOTOPE		Limite de détection à to	Condition
<sup>153</sup> Sm  T 1/2 = 46,7  102 KeV	a	526 µg	A 5 mn
		1,31 µg	A 46,7 h
		0,699 µg	A 8 j
	b	93,45 µg	A 5 mn
		0,233 µg	A 46,7 h
		0,124 µg	A 8 j

a = 25 MeV 24 µA

b = 35 MeV 25 µA

/...

Après irradiation de 5 minutes dans un faisceau de photons produits par un courant de  $25 \mu\text{A}$  d'électrons de 25 MeV nous avons étudié la radioactivité de l'échantillon d'oxyde de néodyme (22 mg). Les premières mesures ont été faites après 20 minutes d'attente pour laisser décroître l'activité de  $^{150}\text{O}$  dû à l'irradiation de l'oxygène (oxyde).

Le spectre de la figure 2 montre que nous trouvons 7 pics d'énergies différentes. (110 KeV - 142 KeV - 200 KeV - 260 KeV - 420 KeV - 511 KeV - 650 KeV).

La décroissance de la radioactivité correspondant à chaque pic a mis en évidence les périodes de 1,8 heures, 2,5 heures, 3,3 jours et 11,1 jours.

Le spectre de la figure 3 montre après 9 jours de décroissance que les énergies  $\gamma$  à 90 KeV et 500 KeV correspondant respectivement aux rayonnements des isotopes de périodes 11,1 jours et 3,3 jours qui peuvent être attribués au  $^{140}\text{Nd}$  (3,3 j  $E_\gamma = 500 \text{ KeV}$ ) et au  $^{147}\text{Nd}$  (11,1 j  $E_\gamma = 90 \text{ KeV}$ ).

L'activité du rayonnement  $\beta^+$  (511 KeV) du spectre de la figure 2 décroît avec une période de 2,5 h et une très faible proportion d'activité de période 3,3 jours (pic à 500 KeV). On peut attribuer ce rayonnement au  $^{141}\text{Nd}$  (2,5 j  $\beta^+$ ).

Les activités de rayonnement  $\gamma$  à 200 KeV - 142 KeV - 260 KeV - 420 KeV et 650 KeV décroissent avec une période de 1,8 heures et une très faible proportion d'activité de période 11,1 jours. De plus, on remarquera, que l'activité du rayonnement  $\gamma$  d'énergie 110 KeV décroît avec une période de 1,8 heures au début et une très faible proportion d'activité de période 11,1 jours qui correspond comme le montre la figure 3 en réalité à une énergie  $\gamma$  de 90 KeV. On peut attribuer ces rayonnements  $\gamma$  (110 KeV - 200 KeV - 260 KeV - 142 KeV - 420 KeV et 650 KeV au  $^{149}\text{Nd}$  (  $T = 1,8 \text{ h}$  ).

.../



25000  
i/m

Fig.2

Spectre  $\gamma$  émis par l'échantillon de Nd irradié aux  
photons  $\gamma$  to+4h.30min.

15000

5000

0

100

200

110 Kev

142 Kev

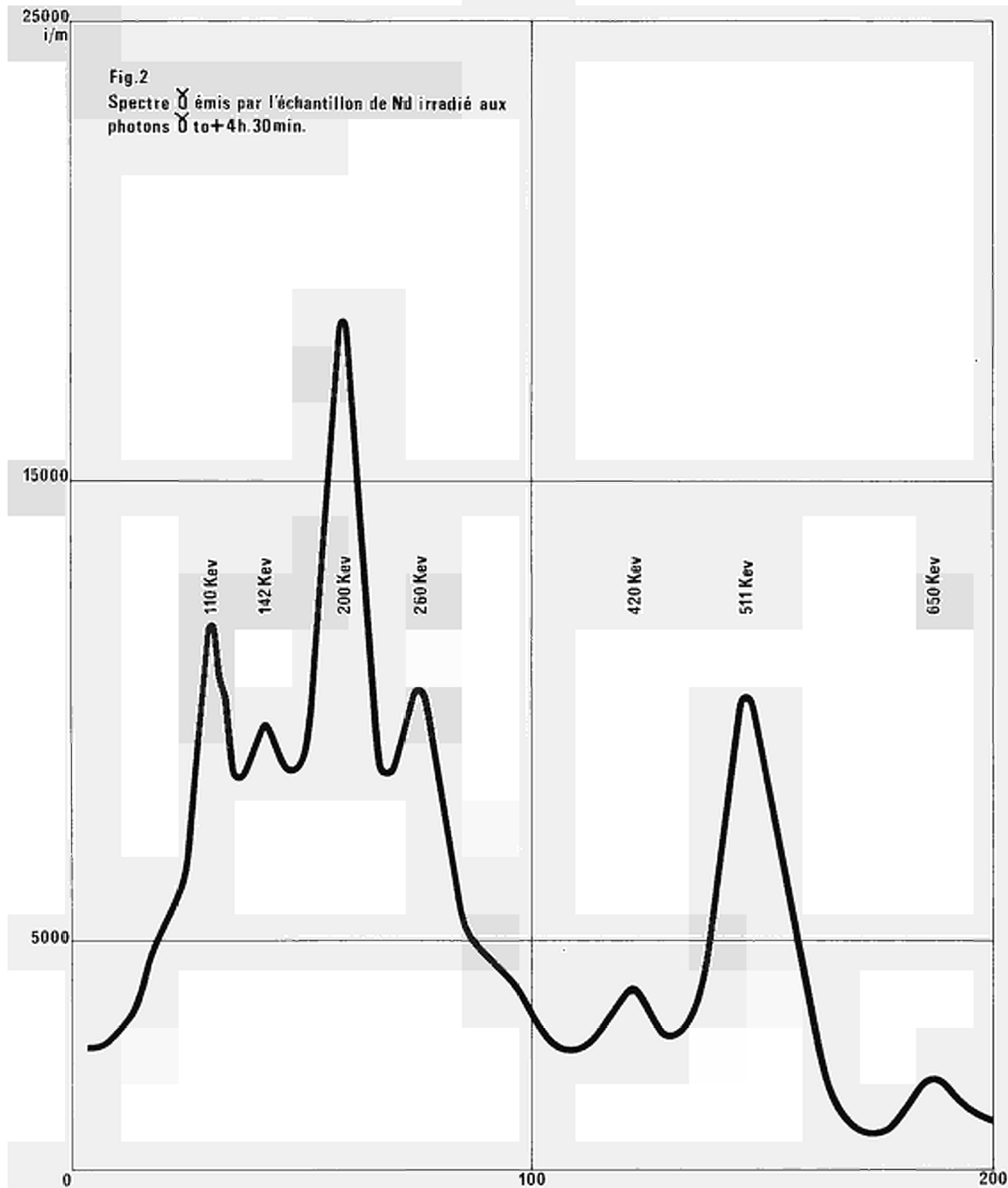
200 Kev

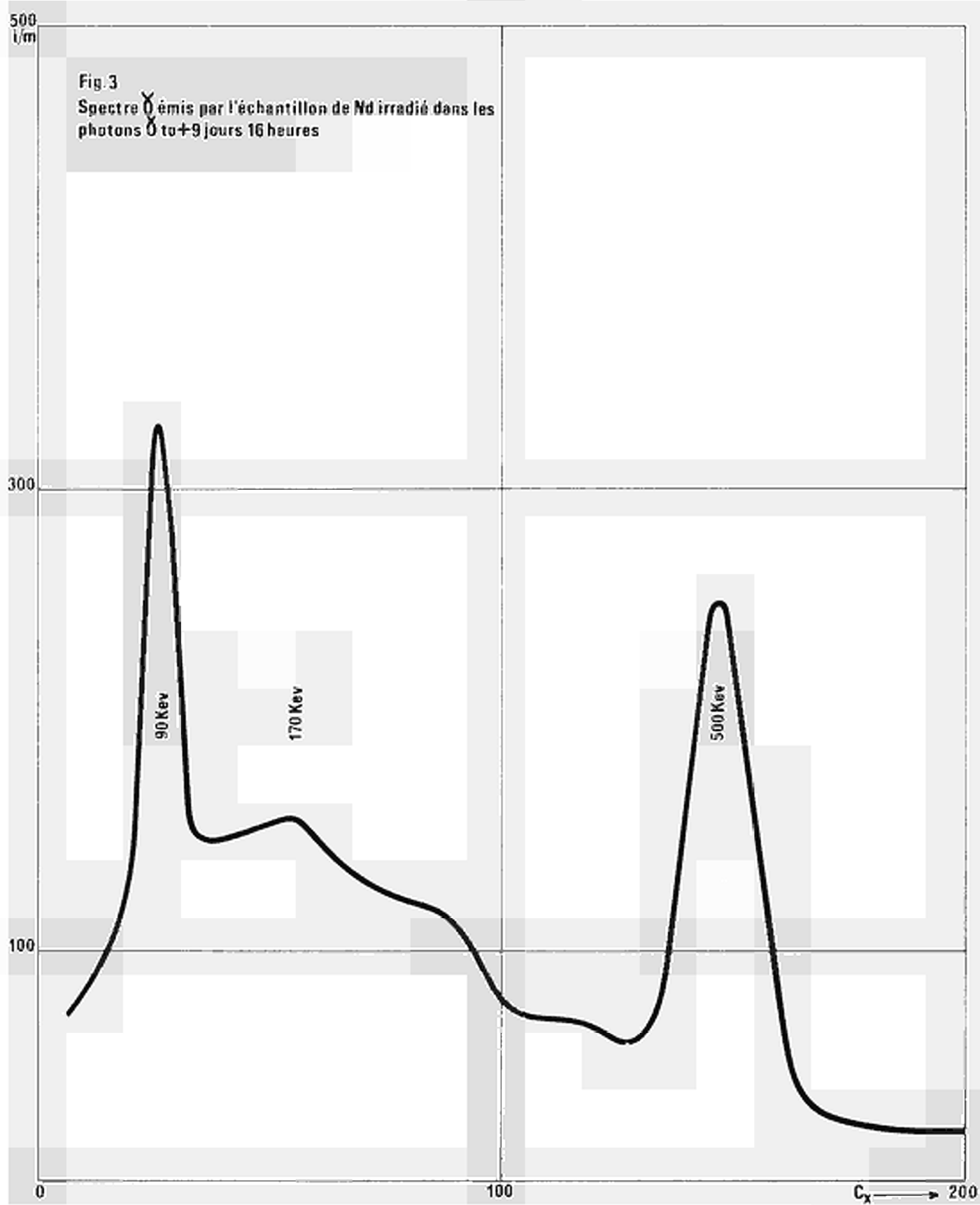
260 Kev

420 Kev

511 Kev

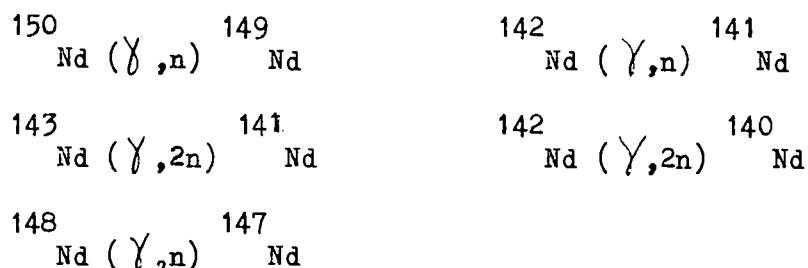
650 Kev





/...

Les seules réactions sur le néodyme qui peuvent être produites parmi celles qui ont été envisagées comme possibles sont donc :



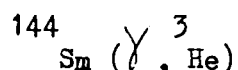
Si nous considérons les autres réactions nucléaires pouvant produire ces radioisotopes par irradiation d'autres éléments nous trouvons que :

a) les réactions pouvant produire  ${}^{149}\text{Nd}$  sont :



Mais en irradiant le samarium dans les photons  $\gamma$  nous n'avons pas décelé des rayonnements de période 1,8 h pour les énergies  $\gamma$  du  ${}^{149}\text{Nd}$  (200 KeV.. ....) ; donc ces réactions ne se produisent pas de façon notable dans nos expériences.

b) la seule autre réaction pouvant produire  ${}^{141}\text{Nd}$  est :



mais en irradiant le samarium dans les photons  $\gamma$  nous n'avons pas décelé dans la décroissance de l'activité du rayonnement  $\beta^+$  (511 KeV) la période de 2,5 h ; donc cette réaction ne se produit pas de façon notable dans nos expériences.

c) les réactions pouvant produire  ${}^{140}\text{Nd}$  sont :



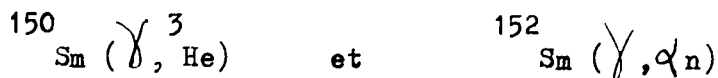
mais en irradiant le samarium dans les photons  $\gamma$  nous n'avons pas décelé l'activité de période 3,3 jours pour une énergie  $\gamma$  de 500 KeV ; donc ces réactions ne se produisent pas de façon notable dans nos conditions

.../

/...

d'expériences.

d) les réactions pouvant produire <sup>147</sup>Nd sont :



mais en irradiant le samarium dans les photons  $\gamma$  nous n'avons pas décelé d'activité de période 11,1 jours pour une énergie  $\gamma$  de 90 KeV ; donc ces réactions ne se produisent pas de façon notable dans nos conditions d'expériences.

Le tableau II donne les sensibilités de détection du néodyme par les 4 isotopes identifiés.

En irradiant les mêmes échantillons de néodyme dans les photons de plus haute énergie (produits par des électrons de 40 MeV) nous n'avons décelé la création d'autre isotope radioactif.

#### IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX POUR LES AUTRES ELEMENTS DES TERRES RARES

Le tableau III réunis les principaux résultats de toutes les irradiations de terres rares effectuées en photons  $\gamma$ .

Nous y rassemblons les isotopes radioactifs identifiés par les méthodes que nous venons de décrire sur deux exemples.

Pour chaque isotope radioactif nous indiquons la période, la réaction nucléaire, le % isotopique de l'isotope qui donne la réaction, l'énergie minimale nécessaire des photons  $\gamma$  (seuil).

Pour chaque rayonnement  $\gamma$  dont l'émission est intense nous donnons l'activité mesurable juste à la fin d'irradiation pour le pic photoélectrique correspondant en impulsions par minute par milligramme d'élément, (largeur de 21 canaux en général sauf pour le pic à 85 KeV du <sup>174</sup>Lu pour lequel nous avons utilisé 7 canaux).

.../

TABLEAU II

La limite de détection à  $10^{-6}$  imp./minute pour  $^{149}\text{Nd}$  et  $^{141}\text{Nd}$

At = activité pour t minute ou heure d'irradiation

I S O T O P E		Limite de détection	Condition
$^{149}\text{Nd}$  T $1/2 = 1,8$ h  200 KeV	a	9,25 $\mu\text{g}$	A 5 mn
		0,595 $\mu\text{g}$	A 1,8 h
		0,315 $\mu\text{g}$	A 7,2 h
	b	3,44 $\mu\text{g}$	A 5 mn
		0,220 $\mu\text{g}$	A 1,8 h
		0,117 $\mu\text{g}$	A 7,2 h
$^{141}\text{Nd}$  T $1/2 = 2,5$ h  511 KeV	a	18,51 $\mu\text{g}$	A 5 mn
		0,854 $\mu\text{g}$	A 2,5 h
		0,455 $\mu\text{g}$	A 10 h
	b	5,95 $\mu\text{g}$	A 5 mn
		0,273 $\mu\text{g}$	A 2,5 h
		0,145 $\mu\text{g}$	A 10 h

a = 25 MeV - 25  $\mu\text{A}$

b = 40 MeV - 25  $\mu\text{A}$

TABLEAU II (suite)

La limite de détection à  $t_0$   
 100 imp./minute pour  $^{140}\text{Nd}$  et 500 imp./600 minutes pour  $^{147}\text{Nd}$

At = Activité pour t minute ou heure d'irradiation

I S O T O P E		Limite de détection à $t_0$	Condition
$^{140}\text{Nd}$  $T_{1/2} = 3,3 \text{ j}$  511 KeV	a	1041 $\mu\text{g}$	A 5 mn
		1,53 $\mu\text{g}$	A 3,3 j
		0,951 $\mu\text{g}$	A 8 j
	b	153 $\mu\text{g}$	A 5 mn
		0,227 $\mu\text{g}$	A 3,3 j
		0,139 $\mu\text{g}$	A 8 j
$^{147}\text{Nd}$  $T_{1/2} = 11,1 \text{ j}$  90 KeV	a	9,25 $\mu\text{g}$	A 5 mn
		$5,17 \cdot 10^{-3} \mu\text{g}$	A 8 j
	b	5,95 $\mu\text{g}$	A 5 mn
		$3,36 \cdot 10^{-3} \mu\text{g}$	A 8 j

a = 25 MeV - 25  $\mu\text{A}$

b = 40 MeV - 25  $\mu\text{A}$

3	$P_r$ 59	$^{140}Pr$	3,4 min	$^{141}Pr(\gamma, n)$	100	9,37	511	511	$1,48 \times 10^6$	$1,7 \times 10^7$						
		$^{139}Pr$	4,5 h	$^{141}Pr(\gamma, 2n)$	100	17,16	511	511	203	7200	2 min	25 MeV	26 $\mu A$	5 min	35 MeV	25 $\mu A$
4	Nd 60	$^{149}Nd$	1,8 h	$^{150}Nd(\gamma, n)$	5,62	7,25	200-110-260-142-420	$\frac{200}{110}$	$\frac{10800}{10200}$	$\frac{29000}{17800}$						
		$^{141}Nd$	2,5 h	$^{142}Nd(\gamma, n)$ $^{143}Nd(\gamma, 2n)$	27,1 12,1	9,79 15,86	511	511	5400	16800						
		$^{140}Nd$	3,3 j	$^{142}Nd(\gamma, 2n)$	27,1	16,65	500	500	96	650	5 min	25 MeV	25 $\mu A$	5 min	40 MeV	25 $\mu A$
		$^{147}Nd$	11,1 j	$^{148}Nd(\gamma, n)$	5,7	7,46	90-142-260-200-420	$\frac{90}{142}$	$\frac{90}{54}$	$\frac{140}{130}$						
5	$Sm$ 62	$^{143}Sm$	9 min	$^{144}Sm(\gamma, n)$	3,09	10,68	511	511	59354	68700						
		$^{142}Sm$	72 min	$^{144}Sm(\gamma, 2n)$	3,09	-	511	511	116	634	5 min	25 MeV	24 $\mu A$	1,5 min	35 MeV	25 $\mu A$
		$^{153}Sm$	46,7 h	$^{154}Sm(\gamma, n)$	22,71	7,80	102	102	190	321						
6	$Eu$ 63	$^{152}Eu$	9,3 h	$^{153}Eu(\gamma, n)$	52,2	8,65	120-344-840-960-511	$\frac{120}{344}$ $\frac{840}{840}$	$\frac{2118}{1400}$ $\frac{1600}{1600}$	$\frac{5540}{3370}$ $\frac{3160}{3160}$	5 min	25 MeV	25 $\mu A$	5 min	40 MeV	25 $\mu A$
		$^{150}Eu$	14 h	$^{151}Eu(\gamma, n)$	47,8	8,05	344-120-410-511	$\frac{344}{120}$	$\frac{1080}{1000}$	$\frac{2350}{1690}$						
7	$Gd$ 64	$^{159}Gd$	18 h	$^{160}Gd(\gamma, n)$	21,90	7,00	360-170	360	561	935						
		$^{159}Eu$	19 min	$^{160}Gd(\gamma, p)$	21,90	-	170	170	84	807	5 min	25 MeV	24 $\mu A$	2 min	35 MeV	25 $\mu A$
8	$Dy$ 66	$^{163}Tb$	7 min	$^{164}Dy(\gamma, p)$	28,12	-	230-180	230	11200	6010						
		$^{155}Dy$	10 h	$^{156}Dy(\gamma, n)$	0,052	-	180-230-511	$\frac{180}{230}$	$\frac{44}{48}$	$\frac{70}{63}$	5 min	25 MeV	26 $\mu A$	3 min	35 MeV	25 $\mu A$
		$^{157}Dy$	8,2 h	$^{158}Dy(\gamma, n)$	0,090	-	330	330	74	120						
9	$Ho$ 67	$^{164}Ho$	37 min	$^{165}Ho(\gamma, n)$	100	8,12	90	90	6400	17000	2 min	25 MeV	25 $\mu A$	3 min	35 MeV	25 $\mu A$





/...

Pour chaque élément nous donnons des valeurs d'activité qui ont été obtenues après des irradiations à deux énergies différentes des électrons produisant les photons  $\gamma$ .

Le tableau IV montre les sensibilités de dosages possibles pour chaque élément. Nous avons supposé une irradiation de 1 h maximum ou à saturation pour les isotopes de courtes périodes.

Le calcul de ces sensibilités est basé sur la mesure de 100 impulsions/mn dans le pic photoélectrique le plus intense et pour l'énergie la plus favorable.

Quand la période est longue ( $T > 10$  jours) on a évalué la sensibilité sur la mesure de 500 imp./600 minutes dans le pic photoélectrique le plus intense.

Pour les isotopes de périodes moyennes ( $T \simeq$  quelques heures) la sensibilité a été évaluée sur la mesure de 100 imp./10 minutes dans le pic photoélectrique le plus intense.

Le tableau V montre les sensibilités qu'il serait possible d'obtenir pour des irradiations plus longues.

#### CONCLUSIONS GENERALES

Nous avons irradié dans les photons  $\gamma$  13 éléments des terres rares et l'yttrium.

Cinq éléments et l'yttrium ont été irradiés sous forme de plaquettes métalliques. Les autres éléments des terres rares ont été irradiés sous forme d'oxydes.

Nous avons pu identifier trente radioisotopes et mesurer les activités spécifiques produites par les irradiations à 25 MeV (énergie maximale des  $\gamma$ ) ou à 35, 40 et 45 MeV.

.../

TABLEAU IV

CONCLUSIONS GENERALES

N°	ELEMENT	ISOTOPE	REACTION	PERIODE	SENSIBILITE pour 1 h d'irradiation
1	La	$^{136}\text{La}$	$(\gamma, 2n)$	9,5 mn	$10^{-6}$
2	Ce	$^{139}\text{Ce}$	$(\gamma, n)$	140 j	$10^{-7}$
3	Pr	$^{140}\text{Pr}$	$(\gamma, n)$	3,4 mn	$6 \cdot 10^{-9}$ (5 min d'irradiation)
4	Nd	$^{149}\text{Nd}$	$(\gamma, n)$	1,8 h	$10^{-7}$
5	Sm	$^{143}\text{Sm}$	$(\gamma, n)$	9 mn	quelques $10^{-6}$
6	Eu	$^{152}\text{Eu}$	$(\gamma, n)$	9,3 h	$10^{-7}$
7	Gd	$^{159}\text{Gd}$	$(\gamma, n)$	18 h	$10^{-7}$
8	Dy	$^{155}\text{Dy}$	$(\gamma, n)$	10 h	quelques $10^{-6}$
9	Ho	$^{164}\text{Ho}$	$(\gamma, n)$	37 mn	$10^{-7}$
10	Er	$^{161}\text{Er}$	$(\gamma, n)$	3,1 h	quelques $10^{-6}$
11	Tm	$^{168}\text{Tm}$	$(\gamma, n)$	85 j	$2 \cdot 10^{-8}$
12	Yb	$^{167}\text{Yb}$	$(\gamma, n)$	18 mn	quelques $10^{-6}$
13	Lu	$^{174}\text{Lu}$	$(\gamma, n)$	165 j	$6 \cdot 10^{-7}$
14	Y	$^{88}\text{Y}$	$(\gamma, n)$	108 j	$6 \cdot 10^{-8}$

TABLEAU V

Sensibilités de dosages des éléments des terres rares

Eléments	Isotopes	Périodes	Durée d'irradiation	Activité mesurée	Sensibilité	E en MeV
La	<sup>136</sup> La	9,5 mn	9,5 mn	100 imp/mn	35.10 <sup>-6</sup> g 10 <sup>-6</sup> g	30 45
	<sup>140</sup> La	40,2 h	40 h	100 imp/mn	95.10 <sup>-6</sup> g 33.10 <sup>-6</sup> g	30 45
Ce	<sup>135</sup> Ce	18 h	18 h	100 imp/mn	20.10 <sup>-6</sup> g 2.10 <sup>-6</sup> g	25 45
	<sup>139</sup> Ce	140 j	18 h	500 imp/mn	4.10 <sup>-8</sup> g 5.10 <sup>-9</sup> g	25 45
Pr	<sup>140</sup> Pr	3,4 mn	5 mn	100 imp/mn	6.10 <sup>-8</sup> g 6.10 <sup>-9</sup> g	25 35
	<sup>139</sup> Pr	4,5 h	5 h	100 imp/mn	5.10 <sup>-6</sup> g 0,3.10 <sup>-6</sup> g	25 35
Nd	<sup>149</sup> Nd	1,8 h	2 h	100 imp/mn	0,6. 10 <sup>-6</sup> g 0,2.10 <sup>-6</sup> g	25 40
	<sup>141</sup> Nd	2,5 h	2 h 30	100 imp/mn	0,9.10 <sup>-6</sup> g 0,3.10 <sup>-6</sup> g	25 40
	<sup>140</sup> Nd	3,3 j	3 j	100 imp/mn	1,6.10 <sup>-6</sup> g 0,2.10 <sup>-6</sup> g	25 40
	<sup>147</sup> Nd	11,1 j	8 j	500 imp/mn	5.10 <sup>-9</sup> g 3.10 <sup>-9</sup> g	25 40
Sm	<sup>143</sup> Sm	9 mn	9 mn	100 imp/mn	1,2.10 <sup>-6</sup> g 0,4.10 <sup>-6</sup> g	25 35
	<sup>142</sup> Sm	72 mn	72 mn	100 imp/mn	82.10 <sup>-6</sup> g 4,4.10 <sup>-6</sup> g	25 35
	<sup>153</sup> Sm	46,7 j	46 h	100 imp/mn	1,3.10 <sup>-6</sup> g 0,2.10 <sup>-6</sup> g	25 35

TABLEAU V (Suite)

Sensibilités de dosages des éléments des terres rares

(2)

Eléments	Isotopes	Périodes	Durée d'irradiation	Activité mesurée	Sensibilité	E $\gamma$ en MeV
Eu	<sup>152</sup> Eu	9,3 h	9 h	100 imp/mn	0,6.10 <sup>-6</sup> g	25
					0,2.10 <sup>-6</sup> g	40
	<sup>150</sup> Eu	14 h	14 h	100 imp/mn	0,7.10 <sup>-6</sup> g	25
					0,3.10 <sup>-6</sup> g	40
Gd	<sup>159</sup> Gd	18 h	18 h	100 imp/mn	10 <sup>-6</sup> g	25
					0,2.10 <sup>-6</sup> g	35
	<sup>159</sup> Eu	19 mn	19 mn	100 imp/mn	400.10 <sup>-6</sup> g	25
					17.10 <sup>-6</sup> g	35
Dy	<sup>163</sup> Tb	7 mn	5 mn	100 imp/mn	90.10 <sup>-6</sup> g	25
					10.10 <sup>-6</sup> g	35
	<sup>155</sup> Dy	10 h	10 h	100/imp/mn	27.10 <sup>-6</sup> g	25
					11.10 <sup>-6</sup> g	35
	<sup>157</sup> Dy	8,2 h	10 h	100 imp/mn	16.10 <sup>-6</sup> g	25
					7.10 <sup>-6</sup> g	35
Ho	<sup>164</sup> Ho	37 mn	40 mn	100 imp/mn	10 <sup>-6</sup> g	25
					0,6.10 <sup>-6</sup> g	35
Er	<sup>161</sup> Er	3,1 h	3 h	100 imp/mn	24.10 <sup>-6</sup> g	25
					9.10 <sup>-6</sup> g	35
	<sup>167</sup> Ho	3 h	3 h	100 imp/mn	30.10 <sup>-6</sup> g	25
					8,4.10 <sup>-6</sup> g	35
	<sup>166</sup> Ho	27,2 h	27 h	100 imp/mn	16.10 <sup>-6</sup> g	25
					5.10 <sup>-6</sup> g	35

TABLEAU  $\sqrt{\quad}$  (SUITE) (3)

Sensibilités de dosages des éléments des terres rares

Eléments	Isotopes	Périodes	Durée d'irradiation	Activité mesurée	Sensibilité	E en MeV
Tm	$^{168}\text{Tm}$	85 j	8 j	500 imp/600mn	$6 \cdot 10^{-10}$ g $10 \cdot 10^{-10}$ g	24 40
Yb	$^{167}\text{Yb}$	18 mn	18 mn	100 imp/mn	$13 \cdot 10^{-6}$ g $10 \cdot 10^{-6}$ g	25 45
	$^{175}\text{Yb}$	4,2 j	4,2 j	100 imp/mn	$0,7 \cdot 10^{-6}$ g $0,5 \cdot 10^{-6}$ g	25 45
Lu	$^{174}\text{Lu}$	165 j	8 j	500 imp/600mn	$4 \cdot 10^{-8}$ g $3 \cdot 10^{-9}$ g	25 40
Y	$^{88}\text{Y}$	108 j	8 j	500 imp/600mn	$3 \cdot 10^{-9}$ g $3 \cdot 10^{-10}$ g	25 35
	$^{87}\text{Sr}$	2,8 h	2,8 h	100 imp/ mn	$14 \cdot 10^{-6}$ g $1,5 \cdot 10^{-6}$ g	25 35

/...

1) Cependant à aucune des énergies  $\gamma$  auxquelles nous avons irradiés nous ne constatons la production du même radioisotope pour deux éléments différents donc, dans nos conditions expérimentales, il est possible d'envisager le dosage sélectif des terres rares étudiées et de l'yttrium par irradiation dans les photons  $\gamma$  de 25 à 45 MeV (énergie maximale du rayonnement de freinage des électrons).

2) pour certains éléments nous observons que les activités spécifiques sont beaucoup plus grandes pour les irradiations aux énergies les plus hautes de photons  $\gamma$  pour la même intensité de courant des électrons dans l'accélérateur.

3) Le courant d'électrons mesuré a toujours été de l'ordre de 25 microampères à toutes les énergies utilisées. Dans ces conditions il est possible de doser avec une très grande sensibilité 4 éléments des terres rares et l'yttrium. Par exemple, le  $^{140}\text{Pr}^{\text{III}}$  de période 3,4 minutes ( $\beta^+$ ) peut permettre de détecter après 5 minutes d'irradiation de  $6 \cdot 10^{-8}$  à  $6 \cdot 10^{-9}$  (35 MeV) de praséodyme si cet isotope (25 MeV) peut être détecté sans séparation. Par contre, le  $^{139}\text{Ce}$  (période 140 jours) permet de doser  $10 \cdot 10^{-7}$  de cerium après 1 h d'irradiation, le  $^{168}\text{Tm}$  (85 jours de période) permet de doser  $2 \cdot 10^{-8}$  de thulium après 1 h d'irradiation, le  $^{174}\text{Lu}$  (période de 165 jours) permet de doser  $6 \cdot 10^{-7}$  de lutécium et  $^{88}\text{Y}$  (108 jours de période) permet de doser  $6 \cdot 10^{-8}$  d'yttrium après 1 h d'irradiation. En effet, si la séparation chimique de ces isotopes est nécessaire à leur détection, le temps est largement disponible puisque leurs périodes sont très longues.

Enfin, l'holmium, l'euprasiu, le gadolinium, le néodyme peuvent être dosés à des concentrations de l'ordre de  $10^{-7}$  après seulement 1 h d'irradiation et l'erbium, l'ytterbium, le samarium et le dysprosium peuvent être dosés à des concentrations de l'ordre de quelques  $10^{-6}$  pour 1 h d'irradiation.

.../

/...

Nous remarquerons que certains accélérateurs linéaires en service dans d'autres laboratoires produisent aisément des faisceaux d'électrons de 100 à 250 microampères et que l'on peut donc espérer un gain de sensibilité de l'ordre de 5 à 10.

4) Pour les métaux étudiés nous avons cherché s'il est possible d'envisager le dosage non destructif de l'oxygène et du carbone après irradiation dans les photons  $\gamma$ .

a/ Pour le lanthane, le dysprosium et le samarium il n'est pas possible de déceler l'oxygène  $^{15}$  avec grande sensibilité sans séparation chimique car ces éléments donnent des isotopes de périodes 9,5 minutes ( $\beta^+$ ), 7 minutes ( $^{230}\text{KeV}$  saturé) et 9 minutes ( $\beta^+$ ) qui sont trop voisines de celle de 2,1 minutes.

b/ Dans l'yttrium et le gadolinium nous avons trouvé une activité  $\beta^+$  de 2,1 minutes provenant certainement de  $^{15}\text{O}$  pour de fortes concentrations d'oxygène et l'activité des isotopes dus à l'irradiation des éléments empêchera de déceler de très faibles concentrations en analyse non destructive. Dans les échantillons de cerium étudiés nous n'avons décelé d'activité  $\beta^+$  de 2,1 minutes mais il sera aussi difficile d'obtenir une grande sensibilité sans séparation chimique.

c/ Dans le samarium ( $\beta^+$  9 mn et 72 mn) nous n'avons pas décelé d'activité  $\beta^+$  de 20 minutes après expérience de séparation de  $^{11}\text{CO}_2$  nous trouvons des concentrations de l'ordre de 10 à 40 ppm seulement.

Dans le lanthane, le cerium, le dysprosium, le gadolinium et l'yttrium nous avons trouvé des activités élevées de 20 minutes ( $\beta^+$ ) mais il serait impossible de déceler de très faibles concentrations de carbone.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier très vivement le C.E.A. et en particulier Monsieur G. CABANE et Monsieur Ch. ENGELMANN pour les possibilités d'irradiation dans les photons  $\gamma$  qui ont pu être réalisées à l'accélérateur linéaire de Saclay grâce à leur obligeance.

Nous exprimons notre reconnaissance à Monsieur F. TROMBE, directeur du laboratoire des terres rares du C.N.R.S., qui nous a donné quelques échantillons de métaux des terres rares.

---



BIBLIOGRAPHIE

- 1 - R. BASILE, J. HURE, P. LEVEQUE, Cl. SCHUHL  
C.P. Ac. Sc. 239 - 422 (1954)
- 2 - M.F. MCGREGOR  
Nucleonics 15 - n° 11, p. 176 (1957) et Conf. Int. sur les appl. pacif.  
En. Atom. Genève 1958, Vol.                    p.
- 3 - Ph. ALBERT, Ch. ENGELMANN, S. MAY, J. PETIT  
C.R. Ac. Sc. 254, 119, 1962
- 4 - Ch. ENGELMANN  
Rapport C.E.A. n° 2559, 1964
- 5 - D. BEARD, R.F. JOHNSON, W.C. BRADSHAW  
Nucleonics 1959 , 17 , N° 7 - 90
- 6 - E. SCHWEJKERT, Ph. ALBERT  
Proceedings of Symposium on "Radiochemical  
Methods of Analysis" Salzburg, Vol. 1, p. 323, 1965, I A E A, Vienna
- 7 - R.D. COOPER, G.I. BROWNELL,  
MITNE, 82, Dept. Nuclear Eng. MIT Cambridge et U.S. Army, Natick Lab.  
Massachusetts, May 1967
- 8 - C.A. BAKER  
A E R E , R 5265, 1967
- 9 - A. OWIYA  
Thèse Paris 1967
- 10 - R. ABDHYAZDAN  
Thèse Paris 1967
- 11 - Ph. ALBERT  
Modern Trends in Activation Analysis, Texas A M, 1961, College  
Station, Texas, p. 78
- 12 - R.J. HOWERTON, D. BRAFF, W.J. CAHILL, N. CHAZAN  
May 1964, U C R L 14.000 - 7

## DISCUSSION

Mr. MAY

Quel est l'avantage de cette méthode de dosage des terres rares par rapport aux réactions  $n, \gamma$  classiques ?

Je ne vois pas, vues les courtes périodes de certaines terres rares (La, Pr) qui sont de l'ordre de quelques minutes comment vous envisagez une séparation chimiques des terres rares ?

Mr. ALBERT

Je vais distinguer les deux questions dans ma réponse.

- 1.) Si on veut effectuer un dosage de terres rares dans un métal ou un composé de l'une d'entre elles ou un alliage de plusieurs d'entre elles ou dans un élément fortement absorbant pour les neutrons thermiques, comme le cadmium, le bore, le hafnium, etc.... il se pose de difficiles problèmes de manipulation de très hautes activités et d'étalonnage (pour tenir compte de l'autoabsorption dans l'échantillon). Par contre les photons  $\gamma$  ne sont pas absorbés si rapidement dans les échantillons, les  $10\frac{1}{2}$  étant de l'ordre des centimètres au lieu de fraction de millimètres donc les irradiations peuvent être homogènes dans les échantillons si le système d'irradiation dans le faisceau  $\gamma$  est convenablement conçu.

Du point de vue général du dosage de chaque élément des terres rares il faut noter que l'irradiation en photons  $\gamma$  (de 25 à 45 MeV d'énergie maximale), si les faisceaux sont intenses (100 à 250 microampères de courant d'électrons), peuvent être très sensibles pour certains de ces éléments et pourront être réalisés en utilisant d'autres radio-isotopes que ceux produits par les réactions  $(n, \gamma)$ . Par exemple :

Y sera dosé par  $^{88}\text{Y}^* T = 108 \text{ jours } \beta^+$   
au lieu de  $^{90}\text{Y}^* T = 64 \text{ h } \beta^-$  pur -

pour un courant d'électrons de 25  $\mu$ a nous avons trouvé une sensibilité de détection par  $^{88}\text{Y}^*$  qui peut atteindre  $6 \cdot 10^{-8}$  gr après seulement 1 h d'irradiation pour  $T = 108$  jours !! (intérêt pour essais traceurs) .

Ce sera dosé par  $^{139}\text{Ce}^*$  (  $T = 140$  jours ) avec une très grande sensibilité par  $(\gamma, n)$ . Car après quelques jours d'irradiation il sera possible de doser  $10^{-9}$  gr. de cerium.

Cu sera dosé par  $^{174}\text{Cu}^*$  de période beaucoup plus longue : 165 jours (intérêt pour essais traceurs) avec une sensibilité pouvant atteindre  $3 \cdot 10^{-9}$  gr. après quelques jours d'irradiation.

Je dois aussi préciser que cette étude est encore préliminaire et qu'il faudra bien d'autres expériences concrètes sur des mélanges de terres rares pour déterminer exactement toutes les possibilités d'utiliser pour les dosages de ces éléments les isotopes de courtes et longues périodes.

- 2) Pour l'analyse systématique des terres rares les méthodes classiques de M. WINCHESTER (Ann Arbor) de M. NERVIK et Mme. LESBATS ( Vitry ) et de Mme FALCOFF ( Saclay ) peuvent être utilisés pour les isotopes de longues périodes : Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Tm, Yb, Lu. Mais pour les autres éléments qui ne donnent en  $(\gamma, n)$  que des isotopes de courtes périodes ( pour une détection sensible ) : La (9,5 min), Ho (37 min) les isotopes gênant en analyses non destructives seront le  $^{143}\text{Sm}$  (9 min) le  $^{140}\text{Pr}$  (3,4 min), Ce  $^{167}\text{Yb}$  (18 min) dont les périodes et les énergies  $\gamma$  seront voisines ou identiques. Il faudrait pour ces éléments utiliser des méthodes de séparations très rapides.

Mr. LAVERLOCHERE

Connaissez-vous les seuils des réactions  $(\gamma, n)$  utilisées pour ces dosages de terres rares ? Avez vous mesuré les courbes des sections efficaces en fonction de l'Energie des photons d'activation ?

Mr. ALBERT

Dans beaucoup de cas les seuils des réactions  $(\gamma, n)$  sont généralement de 7 à 12 MeV. (6,81 MeV pour  $^{176}\text{Yb}$   $(\gamma, n)$   $^{175}\text{Yb}$  et 11,86 MeV pour  $^{89}\text{Y}$   $(\gamma, n)$   $^{88}\text{Y}$  ).

Nous n'avons pas eu assez de temps de faisceau pour étudier systématiquement la variation de  $\sigma$  avec l'énergie des électrons (produisant un bremsstrahlung s'étendant de  $E_e$  jusqu'à de très faibles énergies  $\gamma$  ). Cependant en général nous avons deux séries de mesures de l'activité spécifique en impulsion/min/mg pour chaque isotope à deux énergies d'électrons différentes de 10 à 20 MeV entr'elles ( par exemples des

mesures d'activités après irradiation à 25 - 30 MeV et les mesures d'activités après irradiation à 35 - 45 MeV).

Dans certains cas il y a de fortes différences d'activité ( pour une même intensité nominale du courant d'électrons de l'accélérateur) celle obtenue après irradiation à 40 - 45 MeV étant beaucoup plus élevée (d'un facteur 3 à 10) mais parfois nous n'avons pas de différence notable d'activité.

Mr. GIRARDI

Can you give some details on how the sensitivity was calculated ? Is it for 0.51 MeV annihilation radiation or are there other useful peaks ? If this last is the case, I think that  $\beta^+$  -  $\gamma$  coincidence techniques and multi-dimensional analysis could perhaps lead to a simple and elegant determination of many rare earths simultaneously without chemical separation.

Mr. ALBERT

La sensibilité dans chaque cas est calculée pour l'élément naturel. La mesure est faite en utilisant uniquement le nombre d'impulsions dans le pic photoélectrique choisi comme le plus selectif en tenant compte cependant que la sensibilité est grande. Dans le tableau III sont indiquées les énergies  $\gamma$  identifiées et celles auxquelles les calculs de sensibilité ont été faites. Dans beaucoup de cas il n'y a pas émission  $\beta^+$ , dans d'autres cas l'émission  $\beta^+$  est seule. Pour 8 isotopes il y a des  $\beta^+$  et des émissions  $\gamma$  à différentes énergies.

Mr. MARKOWITZ

As there will be many neutrons in the vicinity from the Bremsstrahlung absorption, have you considered the possible interference of (  $n, \gamma$  ) nuclides ? If the neutrons are thermalized, the cross sections can be enormous, i.e.  $\approx 1000b$  for certain rare earths ?

Mr. ALBERT

Nous n'avons décelé qu'une seule réaction de type (  $n, \gamma$  ) celle sur le Lanthane  $^{139}_{La} (n, \gamma) ^{140}_{La}$

Parmi celles qui auraient pu être décelées notons que nous n'avons vu ni  $^{160}_{Tb} (\sigma_{n\gamma}(th) = 45 \text{ barns})$  ni  $^{166}_{Ho} (\sigma_{n\gamma}(th) = 64 \text{ barns})$  ni  $^{170}_{Tm} (\sigma_{n\gamma}(th) = 125 \text{ barns})$  et aucune autre. Certains isotopes peuvent être dûs à des (  $\gamma n$  ) et aussi à des  $n, \gamma$  mais pour les éléments concernés nous n'avons jamais décelé les autres isotopes qui auraient dû être produits aussi par  $n, \gamma$  avec la

même probabilité.

Il faut cependant remarquer qu'il y a peu de chance que nous ayons sur notre cible beaucoup de neutrons thermiques ( peu d'eau est interposée sur le trajet des neutrons rapides produits par les électrons et les  $\gamma$  sur le platine et les autres matériaux environnant l'échantillon). Les sections efficaces des réactions  $(n,\gamma)$  produites par les neutrons rapides sont généralement beaucoup plus faibles et dans nos essais nous n'avons pas décelé celles-ci à l'exception du cas cité pour le lanthane.

Mr. PEISACH

The neutrons obtained by  $(\gamma,n)$  reactions would be fast neutrons and their cross sections for radioactive capture is much smaller than for thermal neutrons.

Mr. ALBERT

Oui, bien sur.

Mr. TOUSSET

Vous obtenez pour une grande part les mêmes radioéléments que ceux qui sont produits par les neutrons de 14 MeV. (réactions  $n,zn$ ). Mais, alors que, dans ce cas, les réactions  $(n,p)$  se révèlent gênantes, vous dites que les réactions  $(\gamma,p)$  sont par un heureux hasard sans conséquences. C'est une supériorité intéressante de l'utilisation de ces  $\gamma$ .

Nos spectres obtenus avec un détecteur solide à germanium de mélanges de terres rares irradiées aux neutrons de 14 MeV ne permettent, pour l'instant, que l'identification certaine, sans séparation chimique, de 4 à 6 d'entre elles.

Mr. ALBERT

Comme vous pouvez le remarquer dans le tableau III nous avons observé 4 réactions  $(\gamma,p)$  sans que les isotopes produits interfèrent avec ceux obtenus par réactions  $(\gamma,n)$ . Nous avons observé aussi 6 réactions  $(\gamma,2n)$  et une réaction  $(\gamma,d)$  ou  $(\gamma,pn)$ . Nous n'avons identifié de façon certaine qu'une réaction  $(n,\gamma)$  sur le lanthane.

Mr. ENGELMANN

En réponse à la question de Mr. TOUSSET je voudrais préciser qu'il existe dans tous les cas la réaction  $(\gamma, p)$  dont le seuil est toujours inférieure à celui de la réaction  $(\gamma, n)$

Mais,

- 1) du fait de l'existence de la barrière de coulomb que doit franchir le proton pour sortir du noyau, la section efficace est très faible pour les éléments lourds.
- 2) Pour les terres rares le hasard veut que les réactions  $(\gamma, p)$  aboutissent systématiquement aux éléments stables et non à des isotopes utilisés pour les dosages.

Mr. ALBERT

C'est exactement pour les réactions  $(\gamma, \alpha)$ ,  $(\gamma, pn)$  et plus complexes le même phénomène que pour les réactions de spallation ou de fission possibles dans le cas des irradiations en particules chargées. Il ne suffit pas que le seuil soit au dessous de l'énergie de la particule utilisée dans le dosage pour que la réaction produise une interférence gênante; il faut que la section efficace de la réaction soit d'une valeur suffisante et ce n'est pas systématiquement le cas heureusement.

NON DESTRUCTIVE ACTIVATION ANALYSIS WITH PROTONS, DEUTERONS AND  
"GAMMA"-PHOTONS

P. MEYERS

Instituut voor Kernfysisch Onderzoek, Amsterdam-Netherlands

Summary.

Several methods of non destructive activation analysis have been developed. These methods, applied to various samples, refer to :

1. determination of copper- and silvercontent in ancient gold coins,
2. determination of copper-, gold- and leadcontent in ancient silver coins,
3. determination of Fe, Ni, Zn, As, Sn, Sb and Pb in ancient copper coins and bronze objects,
4. determination of Fe, Ni and Co in iron meteorites,
5. determination of the weightratio of nitrogen and fluorine in fossil bones and teeth.

The gold and silver coins were irradiated in the external beam of the IKO cyclotron with 30 MeV protons and 26 MeV deuterons respectively. Copper coins and bronze objects were irradiated with fast neutrons, while iron meteorites and fossil bones were activated with high energy photons, produced in the IKO linac.

The gamma ray count-rates of the various activities in the irradiated samples were determined by decay analysis, using a 3" x 3" NaI(Tl) crystal, connected to a single channel analyser, or by gamma ray spectrum analysis, using a 8 cm<sup>3</sup> Ge(Li drifted) crystal, connected to a 400 or 1024 channel pulse height analyser.

## Introduction.

Activation analysis can sometimes be more succesful than other analytical methods, e.g. in a large number of cases the sensitivity (especially of neutron activation analysis) is better than the sensitivity of other methods. Secondly, in some cases activation analysis can give a lot of information in a short time interval, so that instrumental routine analyses on a large scale is possible. Finally, when a non destructive analysis is required, activation analysis can solve a large number of analytical problems.

In general non destructive activation analysis will be used, when the accuracy of the determination is so good that no chemical treatment is needed, when chemical treatment is too time-consuming because of short half-lives or when destruction of the sample is not allowed.

Because of the last reason a number of samples have been analysed non-destructively in our institute :

### 1. Ancient coins.

Non destructive activation analysis can be a very useful method in numismatics to solve a number of problems, for instance the decision if a certain coin is a falsification or an authentic one can often be made by comparison of the quantities of trace elements from a set of coins.

The experiments of this report refer to :

a) gold coins, in which the copper- and silvercontent have been determined by proton and deuteron activation.

b) silver coins, in which the copper- gold- and leadcontent have been determined by proton and deuteron activation.

c) copper-coins, in which the quantities of the following elements have been determined by neutron activation : Fe, Ni, Zn, As, Sn, Sb and Pb. Also objects of the bronze age haven been analysed in the same way.



## 2. Iron meteorites.

A method using photon activation to determine the weight-ratio of Fe, Ni and Co was tested on 8 iron meteorites.

## 3. Fossil bones.

Using photonactivation the weight-ratio of nitrogen and fluorine in fossil bones could be measured. On the basis of the results a relative age determination is possible.

It has not been our purpose to make statistics of large series of objects. Our aim was only to illustrate the various methods of non destructive activation analysis.

## Irradiations.

### A. Cyclotron.

Irradiations with deuterons (energy 26 MeV) and protons (max energy 52 MeV) were performed with our synchrocyclotron. A design of this machine is given in fig. 1. Some information about the cyclotron is shown in fig.2.

The charged particle beam can be extracted from the cyclotron chamber by means of an extraction magnet. Two pairs of quadruple magnets are used for focussing. Finally the charged particle beam can be switched into one of the eight beampipes using a bending magnet. The irradiation facilities for activation analysis are situated at the end of one of these beampipes.

Information about the beamcurrent and beambroadness is obtained from a beammonitor, shown in fig.3, which can be moved into and out of the beampipe by remote control and consists of a copper-plate, divided in 6 electrically isolated parts. The current can be measured on each of these parts. Because of the large distance to the quadrupole magnets the bundelspot is rather large (50% of the beam in  $12 \text{ cm}^2$ , 95% in  $50 \text{ cm}^2$ ) but it will be shown below that this has great advantages. The beammonitor is placed just before a thin aluminium "exit-foil", with a diameter of 6 cm, through which the beam can leave the pipe.

Gold and silver coins were irradiated with 26 MeV deuterons and 30 MeV protons (obtained by means of a copper-plate of thickness  $2.45 \frac{\text{g}}{\text{cm}^2}$ ) as follows a lead plate of thickness 2 mm (enough to stop as well as 26 MeV deuterons as 30 MeV protons) was mounted at the end of the beampipe close behind the "exit" foil. In the leadplate are several holes (mostly five). The dimensions of these holes are always smaller than the samples to be irradiated. These samples (coins and standarddiscs) were fixed behind the holes in the leadplate.

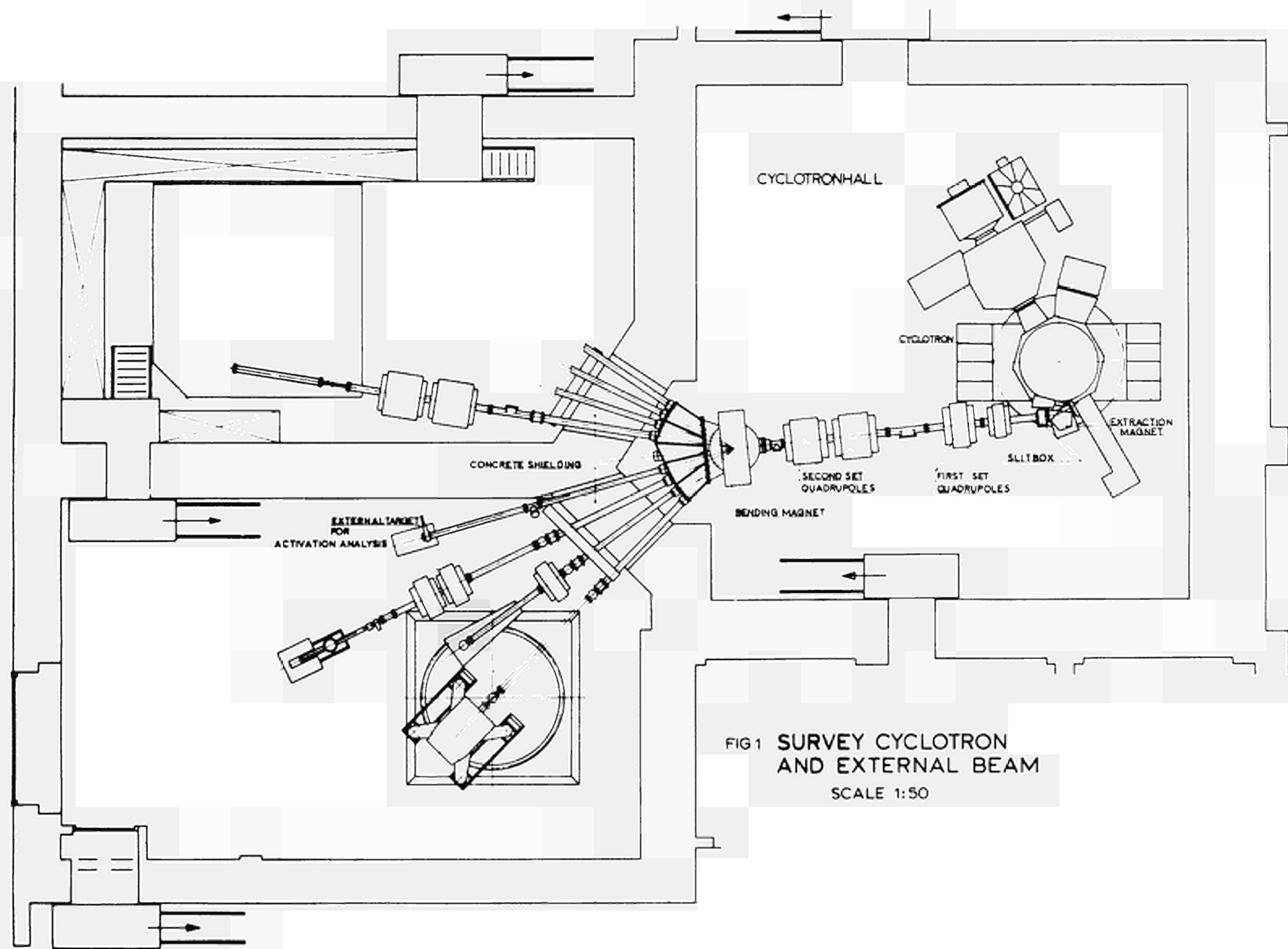


FIG 1 SURVEY CYCLOTRON  
AND EXTERNAL BEAM  
SCALE 1:50

Fig.2.

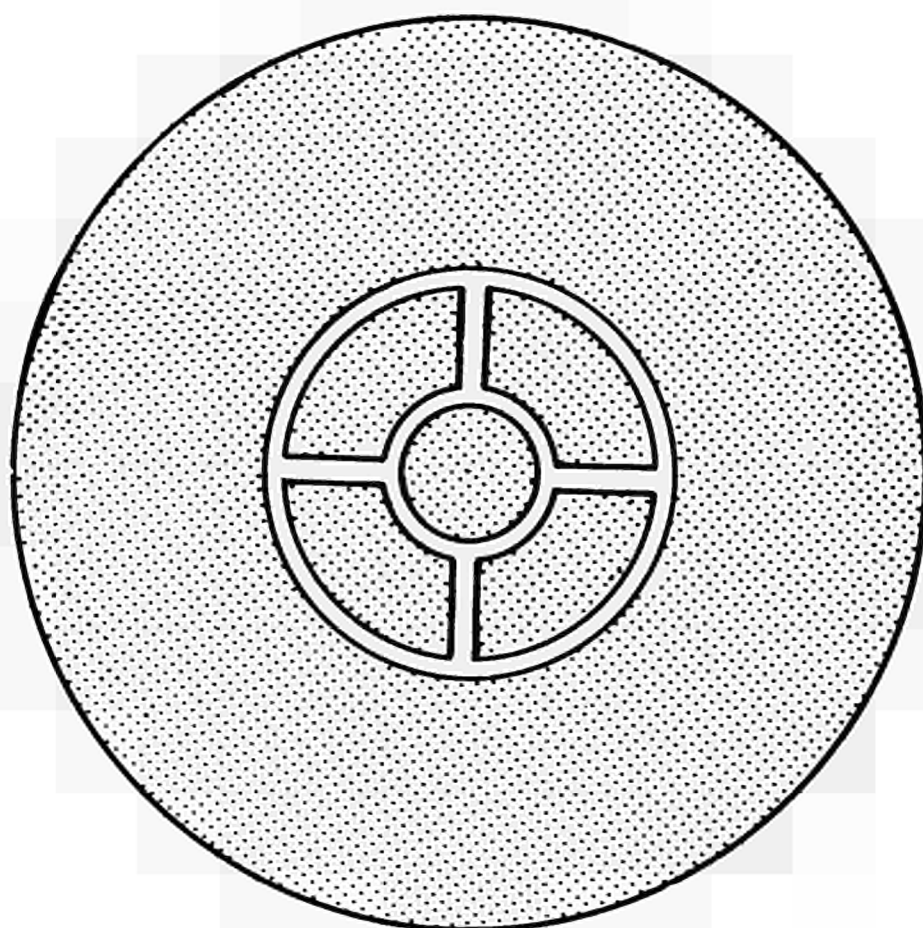
Synchro-cyclotron of the Instituut voor Kernfysisch Onderzoek. (IKO)  
Amsterdam. Netherlands.

Particles	Energy at $r = 76$ cm MeV.	Frequency MHz	Beam current $\mu$ A (internal)	Beam curre nA (extern
protons	50	21.3 - 19.7	10	35
deuterons	25.5	10.65- 10.25	20	100
alpha-particles	51	10.67- 10.27	4	not measur
$^3\text{He}^{++}$	67	14.4 - 13.6	3 à 4	not measur

Magnet : Pole tip diameter : 180 cm  
magnetic field : 1.4 Wb/m<sup>2</sup>

Oscillator: Dee voltage 16 KV  
Repetition rate 1500 Hz

cm.



Beammonitor

Two foils were placed between the leadplate and the samples : the first one, a thin copperfoil, for beam monitoring and a second one, a gold- or aluminium foil to avoid contamination of the samples by recoil atoms from the Cu-foil.

Due to the width of the beam, five samples could be irradiated simultaneously with a flux density of the same order of magnitude.

The current at the end of the beam pipe was about 100 nA for deuterons and 35 nA for protons.

Fast neutron irradiations could be performed by placing a 2 mm thick berylliumtarget in the 26 MeV deuteron beam. The deuterons were stopped in a 1 cm thick aluminium plate behind the Be-target. Copper coins and bronze objects were irradiated behind this Al-plate together with sandwiches of copperdiscs and discs or pills, containing the elements to be determined.

### B. Linear accelerator.

High energy photon irradiations were carried out with our linear accelerator. Some information about the linac is given in fig. 4. Fossil bones and iron meteorites were irradiated with the bremsstrahlung photons from a tantalum target situated in the electron beam. The energy of the electrons used for the irradiations of bones was 17 MeV and for the irradiations of iron meteorites 22 MeV. The focussing of the electron beam was regulated in such a way that several samples could be irradiated simultaneously.

## Methods and Experiments.

### A. Activation with protons and deuterons.\*

#### 1. Theory.

At the irradiation of a target, being thicker than the range of the bombarding particles, the production of radionuclide y by the interaction of nucleus X with a beam of charged particles can be characterized by the expression :

$$D_y = Fn \int_0^R \sigma_t dt \quad (1)$$

in which  $D_y$  = number of atoms of nuclide y formed in unit time

$F$  = number of charged particles per second (flux)

$n$  = number of atoms X per milligram of target

$R$  = range of the charged particles in the target in  $\text{mg}/\text{cm}^2$

$\sigma_t$  = cross section in  $\text{cm}^2$  at thickness  $t$

$t$  = thickness in  $\text{mg}/\text{cm}^2$

\* A survey on charged particle activation is given by Tilbury<sup>1)</sup>.

**Fig. 4.**

Linear accelerator of the Instituut voor Kernfysisch Onderzoek (IKO)  
Amsterdam. Netherlands.

Number of accelerator sections	2
length of one section	3 m
number of klystrons	1
injection energy	max. 80 keV.
pulse duration	1 $\mu$ sec.
repetition frequency	100 Hz.
max. energy	40 MeV.
electron current	5 $\mu$ A.

The value of  $\sigma_t$  depends on the nuclear reaction under consideration and it is also a function of the energy of the particle. The latter is determined by  $R$ , which in its turn depends on the composition of the target and the particle energy. For this reason the actual value of  $D_y$  is very difficult to determine. Ricci and Hahn <sup>(2)</sup>, however, have pointed out a method to overcome this problem. They have introduced an average cross section  $\bar{\sigma}$ , defined as

$$\bar{\sigma} = \frac{\int_E^0 \sigma_E (dt/dE) dE}{\int_E^0 (dt/dE) dE} \quad (2)$$

Inserting the expression for the stopping power for the nonrelativistic case :

$$dE/dt = - (k/E) \ln \left[ E/I(Z) \right] \quad (3)$$

where  $k$  is a constant and  $I(Z)$  is the effective ionization potential of the atoms of atomic number  $Z$  in the target, equation (2) can be written as :

$$\bar{\sigma} = \frac{\int_E^0 \sigma_E E \left\{ k \ln \left[ E/I(Z) \right] \right\}^{-1} dE}{\int_E^0 E \left\{ k \ln \left[ E/I(Z) \right] \right\}^{-1} dE} \quad (4)$$

For a given target  $I(Z)$  is constant, so the term  $\ln [E/I(Z)]$  varies slowly with energy, or  $k \ln [E/I(Z)]$  is approximately constant. Therefore :

$$\bar{\sigma} \approx \frac{\int_E^0 \sigma(E) E dE}{\int_E^0 E dE}$$

To a good approximation,  $\bar{\sigma}$  is independent of any properties of the target material and is constant for a given nuclear reaction and a fixed bombarding energy. Ricci and Hahn tested these approximations for the  $O^{16}(He^3,p)F^{18}$  reaction and found  $\bar{\sigma}$  changed by only 8% from  $Z = 4$  to  $Z = 95$ , and changed by only 3% for  $Z$  values from 4 to 57.

Using the relation between the range  $R$  and the kinetic energy  $E$  of the charged particles :

$$R = \int_0^R dt = \int_E^0 (dt/dE) dE ;$$

and equation (2),  $D_y$  can be written as :

$$D_y = F n \bar{\sigma} R \quad (5)$$

Considering the fact that eq.(5) is only accurate,  
 1e when no relativistic correction in eq. (3) is necessary,  
 2e when the cross section in the energy region, in which the stopping power differs from the relation in eq.(3), can be neglected,  
 3e when  $k \ln \left[ \frac{E}{I(Z)} \right]$  will be approximately constant, it is reasonable to assume that formula (5) can be used also for our experiments with bombardments of 26 MeV deuterons and 30 MeV protons on samples containing copper, silver and gold. All samples and standard discs have to be thicker than the range.

Eq.(5) was tested with the method described below, using metallic copper, silver, gold and several standard alloys containing these elements. The formula showed to be accurate at least within 3 percent.

## 2. Experiments.

To determine the weight fraction of the element X in a sample, standard samples of known weight fraction of element X were irradiated and measured under the same conditions as the sample. Eq.(5) can be written as :

$$T = c D_y = 10^{-3} c F \frac{w N}{A} \bar{\sigma} R$$

where  $T$  = c.p.m. of nuclide Y

$c$  = constant factor (containing decay constants, counting efficiency and irradiation time)

$w$  = weight fraction of element X

$N$  = Avogadro's number

$A$  = atomic weight of element X.



Comparing the expressions for the sample :

$$T_y = 10^3 c F_y \frac{w_y N}{A} \bar{\sigma} R_y$$

and for the standard

$$T_s = 10^{-3} c F_s \frac{w_s N}{A} \bar{\sigma} R_s$$

the weight fraction  $w_y$  is found to be

$$w_y = \frac{F_s w_s R_s}{F_y R_y} \times \frac{T_y}{T_s} \quad (6)$$

$T_y$  and  $T_s$  were measured; the ratio  $F_s/F_y$  was determined in our experiments as follows. The irradiated pieces of the copper foils were cut out and each piece was dissolved in 2 ml dilute nitric acid in a glass tube. The decay of the 511 keV annihilation rays (mainly from  $Zn^{62}$ ,  $Cu^{62}$  and  $Cu^{64}$  for 30 MeV proton irradiations and  $Cu^{64}$  for 26 MeV deuteron irradiations) was measured, starting 24 hours after irradiation during several hours, using a 3" x 3" NaI(Tl) well-type crystal, a single channel analyser and a sample changer (Philips, PW 4003).

The ratio of the countrates of the foils belonging to standard c.q. sample is equal to the ratio  $F_s/F_y$ .  $R_s$  was found using the energy-range tables from ref. 3). When the standard was an alloy,  $R_s$  could be calculated from the equation : ( see ref.4)

$$\frac{1}{R_s} = \frac{w_1}{R_1} + \frac{w_2}{R_2} + \frac{w_3}{R_3} + \dots \quad (7)$$

$w_y$  can only be calculated directly, when the quantities of the main components of the sample are known. In that case  $R_y$  can be calculated by neglecting the trace quantities.

Otherwise, equation (6) has to be found for each main component of the sample. Using equation (7), where  $w_1, w_2, w_3, \dots$  now are the unknown weight fractions, together with the various equations (6), these weight fractions can be calculated.

### Ancient gold coins.

Gold coins (with a thickness of at least 1 mm), together with discs of copper (thickness 2 mm), gold (thickness 1 mm) and silver (thickness 2 mm) were irradiated with 30 MeV protons. The irradiation time was 10 minutes with a current of 35 nA. Five samples could be activated in one irradiation period. (It was not necessary to include all standard discs in all irradiations, because the proton beam was stable in intensity and place during one bombardment.) The gamma ray activity of the coins and gold, copper and silver standards was first measured on a 3" x 3" NaI(Tl) crystal. The decay of the 511 annihilation rays, mainly from  $Zn^{63}$ , was followed using a single channel analyser, starting 15 minutes after irradiation during 20 minutes. The count rate at 25 minutes after irradiation was found by interpolation. After correction for the contribution of the  $Au^{197}$  activity ( and sometimes for the  $Ag^{106m}$  activity), these count rates served as a measure of the activities due to copper. The copper content was then calculated using eq.(6).

About 7 days after irradiation the coins and gold and silver discs were measured on a 8 cm<sup>3</sup> Ge-crystal (Li drifted). The gamma ray spectra were displayed on a 400 channel (Intertechnique SA 40), or a 1024 channel pulse height analyser (Nuclear Data). A typical gamma ray spectrum of a gold coin is given in fig.6. By determining the area of the photopeak of the 510 keV gamma ray of  $Ag^{106}$ , the silver content of the coins could be calculated again on the basis of eq. (6).

Only some preliminary results can be given in fig.5 because the experiments are not finished yet. The silver content is omitted, because it has not yet been calculated with satisfactory accuracy. The accuracy is about 10% with a lower limit of detection of about 0.005% Cu and 0.1% Ag. Irradiations with 26 MeV deuterons gave about the same results with a slightly higher detection limit of Cu. However, because of danger of surface-enrichment in coins, irradiation with 30 MeV protons is preferable.

### Ancient silver coins.

A similar method is used for silver coins. Coins and discs of copper, silver, gold and several alloys of known composition were irradiated with 26 MeV deuterons. The irradiation time was 10 minutes at a current of 100 nA. The thickness of the samples was at least 1 mm.

Fig.5. Analysis of some gold coins.

Roman Republic		Roman Empire Trajanus 98 - 117 A.D.		Dutch 10 guilder pieces.	
number	% Cu	number	% Cu	minted in	% Cu
S 1015	0.07	RIC 109	2.2 *	1875	8.9
S 1018	0.07	RIC 142	0.07	"	9.7
RC 1019	0.07	RIC 148 <sup>b</sup>	0.05	1877	9.6
S 1019	0.05	RIC 150	0.05	"	17.0 *
S 1019a	0.14	RIC 182	0.03	"	9.0
S 1019	0.07	RIC 326	0.09	"	8.3
S 1086	0.06	RIC 366	0.03	1897	9.0
S 1153	0.05	RIC 374	0.08	"	8.8
		RIC 758	1.4 *	"	8.7
				"	8.8
				"	9.6
				"	9.7
				1933	9.4
				1933	17.0 *

\* falsification.

See for other methods and results ref.6.

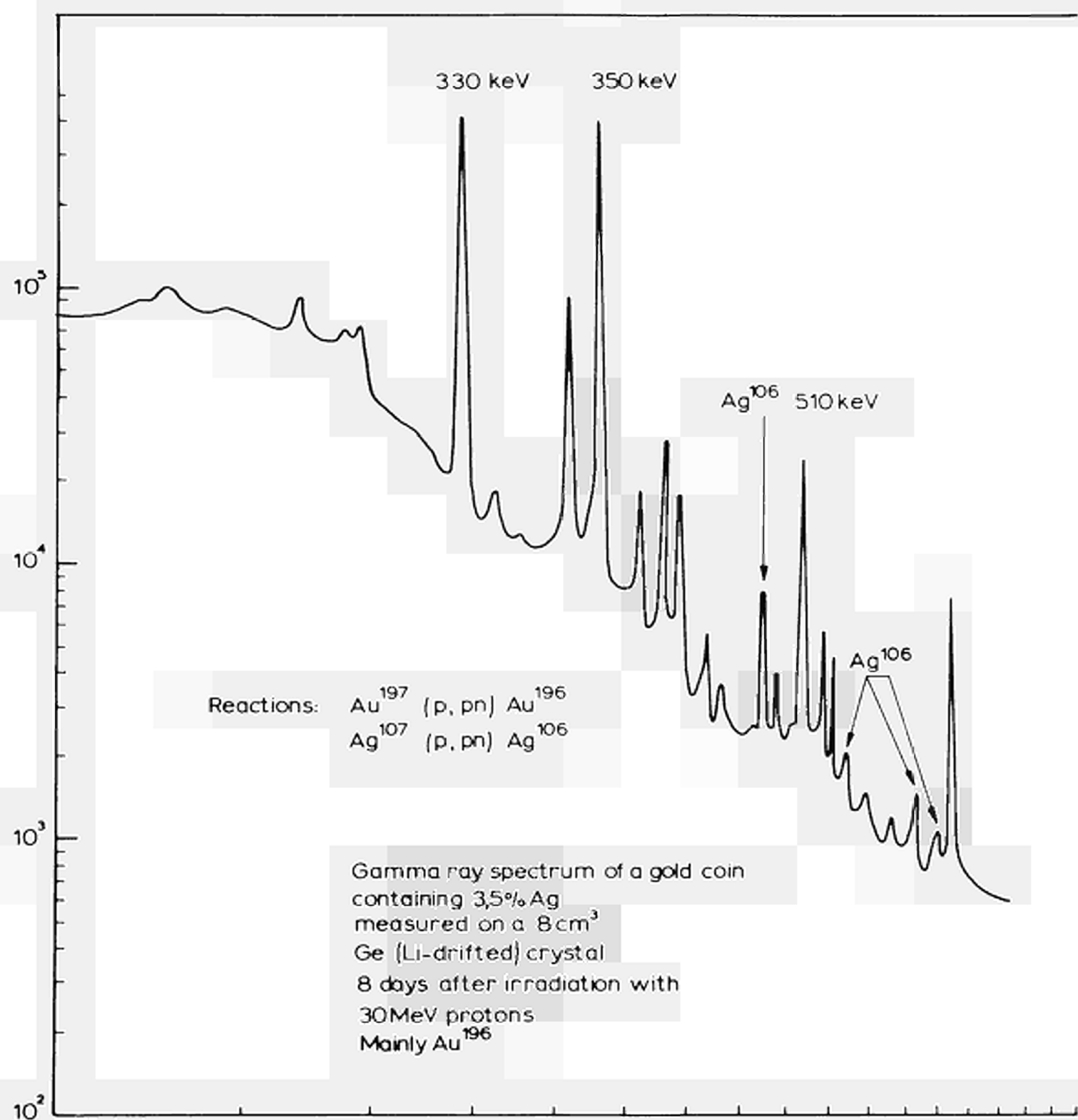


fig. 6

The decay of the 511 annihilation rays (mainly from  $\text{Zn}^{63}$ ,  $\text{Cu}^{64}$  and  $\text{Ag}^{106\text{m}}$ ) was followed on a NaI(Tl) crystal during 30 minutes starting 175 minutes after irradiation. The count-rates at 190 minutes after irradiation were determined by interpolation. On that moment the activity induced in copper is maximal compared with the activity induced in silver. By subtracting the contribution of the "silveractivity" the count rates of the "copperactivities" were found, and the copper content could be calculated.

The coins and the standard discs were measured about 7 days after irradiation on a  $3\text{ cm}^3$  Ge(Li drifted) crystal. The Au-content can be calculated using the area of the photopeak from  $\text{Au}^{198}$  (410 keV).

Gamma rays at 520 keV, 800 keV and 880 keV ( $\text{Bi } 206$ ) in spectra of several coins showed the presence of lead in silver coins. A typical gamma ray spectrum of a silver coin is shown in fig. 8.

The experiments with silver coins are also being continued, so only preliminary results are given in fig. 7.

#### B. Activation with fast neutrons.

Ancient copper coins and bronze objects were irradiated behind the Be-target together with a number of sandwiches. Each sandwich contained 3 copper discs (diameter 19 mm, thickness 1 mm) with between these 3 discs, 2 discs of the elements to be found of the same size. These discs are either metal discs (Fe, Ni, Zn, Sn, Pb) or pressed pills ( $\text{Sb} + \text{cellulose}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{cellulose}$ ).

The irradiation time was 2 - 4 hours at a current of 100 nA of deuterons.

The 511 annihilation rays of  $\text{Cu}^{64}$  of the coins, bronze objects and Cu standard discs were measured 24 hours after irradiation on a NaI(Tl) crystal using a single channel analyser.

The gamma-ray spectra of the coins, bronze objects and the standard discs were measured at different times on a Ge(Li drifted) crystal :

1<sup>e</sup>. Two hours after irradiation, the 840 keV, 1810 keV and 2120 keV gamma rays of  $\text{Mn}^{56}$ , induced in Fe, were measured in the coins, bronze objects and Fe-discs.

2<sup>e</sup>. Seven days after irradiation the activities induced in Sn( $\text{Sn}^{117\text{m}}$ , 160 keV), Zn( $\text{Cu}^{67}$ , 180 keV), Pb( $\text{Pb}^{203}$ , 280 keV) and Sb( $\text{Sb}^{122}$ , 570 keV) were measured in the energy range 0 - 600 keV, in coins, bronze objects and Sn-, Zn-, Pb- and Sb-discs.

3<sup>e</sup>. Ten to twenty days after irradiation the activities induced in As( $\text{As}^{74}$ , 600 keV and 640 keV), Ni ( $\text{Co}^{58}$ , 810 keV) and again Zn ( $\text{Zn}^{65}$ , 1120 keV) were measured.

Fig.7. Analysis of some ancient silver coins.

<u>Roman Empire.</u>				
number	date	Cu %	Au %	Pb
	before 27 B.C.	0.02	~ 0.2	n.o.
	before 27 B.C.	0.32	n.o.	x
RIC 3	27 B.C. - 14 A.D.	2.4	~ 0.2	n.o.
RIC 267	27 B.C. - 14 A.D.	2.3	~ 0.4	n.o.
RIC 1	63 A.D.	5.4	~ 1.7	n.o.
RIC 9	63-69 A.D.	3.4	~ 0.7	n.o.
RIC 22	63-69 A.D.	4.5	~ 0.3	x
RIC 25	63-69 A.D.	3.2	~ 0.2	n.o.
RIC 26	68-69 A.D.	3.4	~ 0.6	x
RIC 34	63-69 A.D.	4.3	~ 0.6	x
RIC 3	193 A.D.	23	~ 0.2	x
RIC 7	193 A.D.	22	~ 0.1	x
	193-211 A.D.	50	~ 0.4	x
	193-211 A.D.	55	~ 0.1	x
RIC 1	236-238 A.D.	33 (plated)		

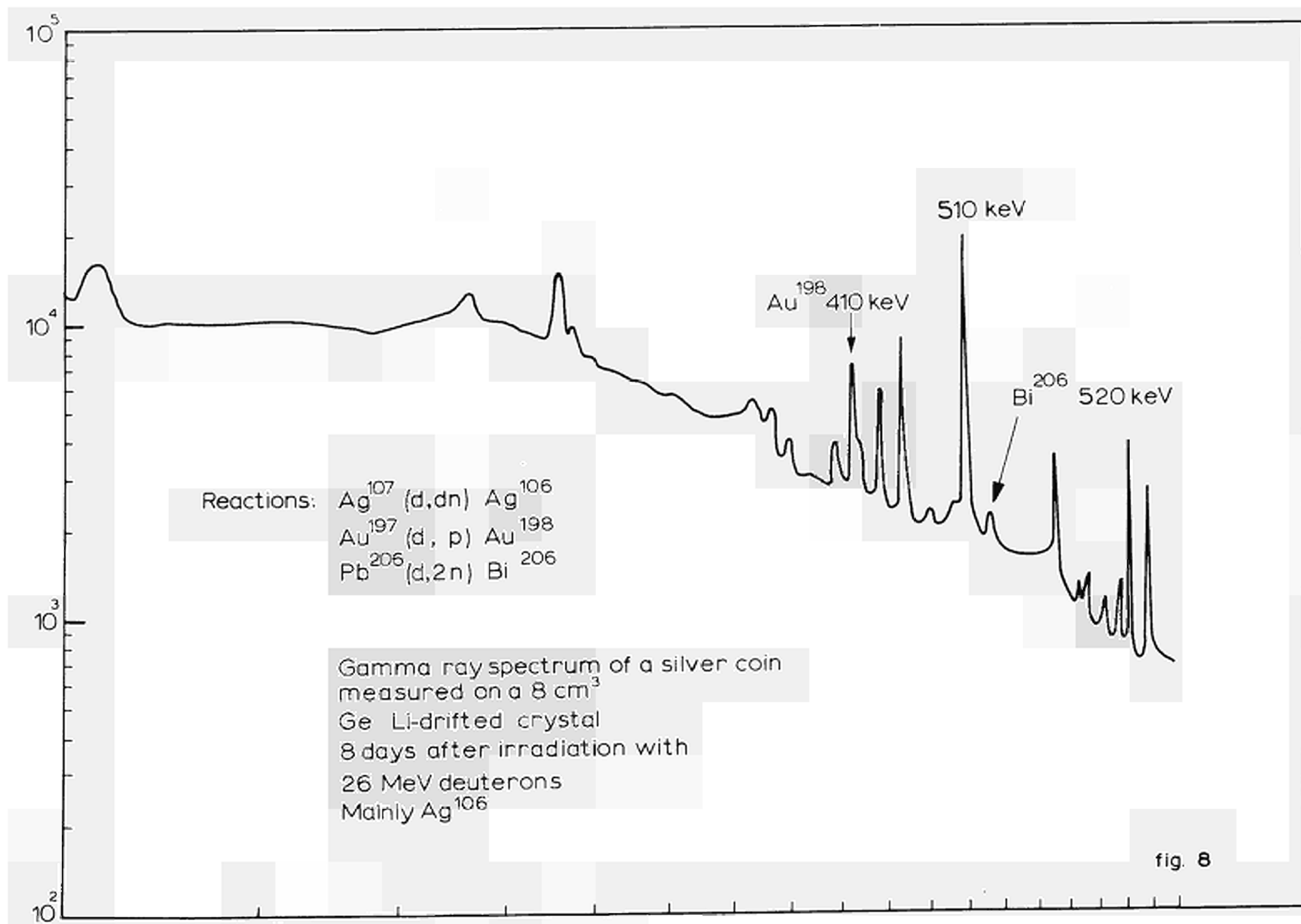
<u>Tetradrachms.</u>				
		Cu %	Au %	Pb
Antimachos	Bactria	0.47	~ 0.1	n.o.
Eukratides	Bactria	0.44	~ 0.2	n.o.
Eukratides	Bactria	2.1	~ 0.2	x *
Eukratides	Bactria	0.05	n.o.	n.o.
Philippus	Macedon	0.07	~ 0.6	x
Philippus	Macedon	0.22	~ 0.5	n.o.
Philippus	Macedon	0.26	~ 1.0	x
Owl	Athens	0.21	n.o.	x
Owl	Athens	3.5	n.o.	n.o. *

\* falsification.

x present

n.o. presence not obvious.

See for other methods and results ref.6,7,8 and



Some of the gamma ray spectra are shown in fig. 10 and 11.

The various count rates were determined as the areas of the concerning photopeaks.

All count rates had to be corrected for gamma ray selfabsorption.

For all elements the weight-ratio of element X and copper could be calculated using the following equation :

$$\text{weight ratio } \left( \frac{X}{\text{Cu}} \right) = \frac{A_X}{A_{\text{Cu}}} \cdot \frac{B_{\text{Cu}}/G_{\text{Cu}}}{B_X/G_X} \quad (8)$$

where  $A_X$  = count rate of activity induced in element X of the coin, or the bronze object.

$A_{\text{Cu}}$  = count rate of the  $\text{Cu}^{64}$ -activity in this sample.

$B_X$  = count rate of a disc of element X.

$B_{\text{Cu}}$  = count rate of the  $\text{Cu}^{64}$  activity in a copper disc.

$G_X$  = weight of a disc of element X.

$G_{\text{Cu}}$  = weight of a copper disc.

$B_{\text{Cu}}$  and  $B_X$  are found by interpolation of the countrates of the various discs of one sandwich.

Some results are shown in fig. 9.

### C. Iron meteorites.

Pieces of iron meteorites were irradiated with the Bremsstrahlung photons, together with discs of metallic Co, Fe, Ni and discs of an alloy of known composition of Fe, Ni and Co. The irradiation time at an electroncurrent of 5  $\mu\text{A}$  was 10 minutes.

Gamma ray spectra of an alloy at different times after irradiation are shown in fig. 13.

The decay of the 511 annihilation rays of mainly  $\text{Fe}^{53}$  was followed on a NaI(Tl) crystal and a single channel analyser. By subtracting the longer lived activities the decay curve of the 87m-activity was obtained. Two days after irradiation (when the 2.56 h  $\text{Mn}^{56}$  activity, induced in Fe had died out) the annihilation rays, mainly from  $\text{Ni}^{57}$ , were measured. Three weeks later, after disappearance of the  $\text{Ni}^{57}$  activity, the annihilation rays of mainly  $\text{Co}^{58}$  were measured. Corrections for disturbing activities from Fe  $[\text{Fe}^{56}(\gamma, \text{pn})\text{Mn}^{54}]$  were applied to the measurements of the  $\text{Ni}^{57}$  - and  $\text{Co}^{58}$  - activities, using the



Fig. 9. Analysis of some ancient copper coins and bronze objects.

<u>Roman Empire.</u>								
<u>Hadrianus. 117 - 138 A.D. (sestertii)</u>								
Number	Cu	Fe	Ni	Zn	As	Sn	Sb	Pb
569	100	0.17	0.071	15.8	0.25	1.51	0.24	0.36
779	100	0.38	0.086	12.7	0.28	0.49	0.33	1.46
1017	100	0.27	0.065	12.0	0.26	<0.01	0.29	0.22
1017	100	0.20	0.089	11.8	0.19	0.01	0.33	0.19
1019	100	0.38	0.10	10.0	0.26	0.46	0.43	1.31
1020	100	0.95	0.39	11.3	0.69	1.59	0.41	4.42
1025	100	0.32	0.10	14.9	0.23	0.18	0.28	0.35
1026	100	0.16	0.11	10.2	0.21	0.02	0.24	<0.1
1032	100	0.25	0.11	13.3	0.21	0.01	0.31	0.11

<u>Objects of bronze age.</u>									
object	origin	Cu	Fe	Ni	Zn	As	Sn	Sb	Pb
Spearhead	Luristan	100	0.31	0.047	1.86	0.82	9.4	<0.1	0.39
Dagger	Luristan	100	0.13	0.033	<0.1	0.27	3.2	0.14	0.97
Arrowhead	Egypt	100	1.06	0.13	1.70	0.31	6.4	0.21	16.1
Axe blade	Brittany	100	0.45	0.070	26.5	0.05	0.04	0.30	<0.1 *

All values are relative to copper, which content is fixed on 100.

\* falsification.

See for other methods and results ref. 6,10,11,12.

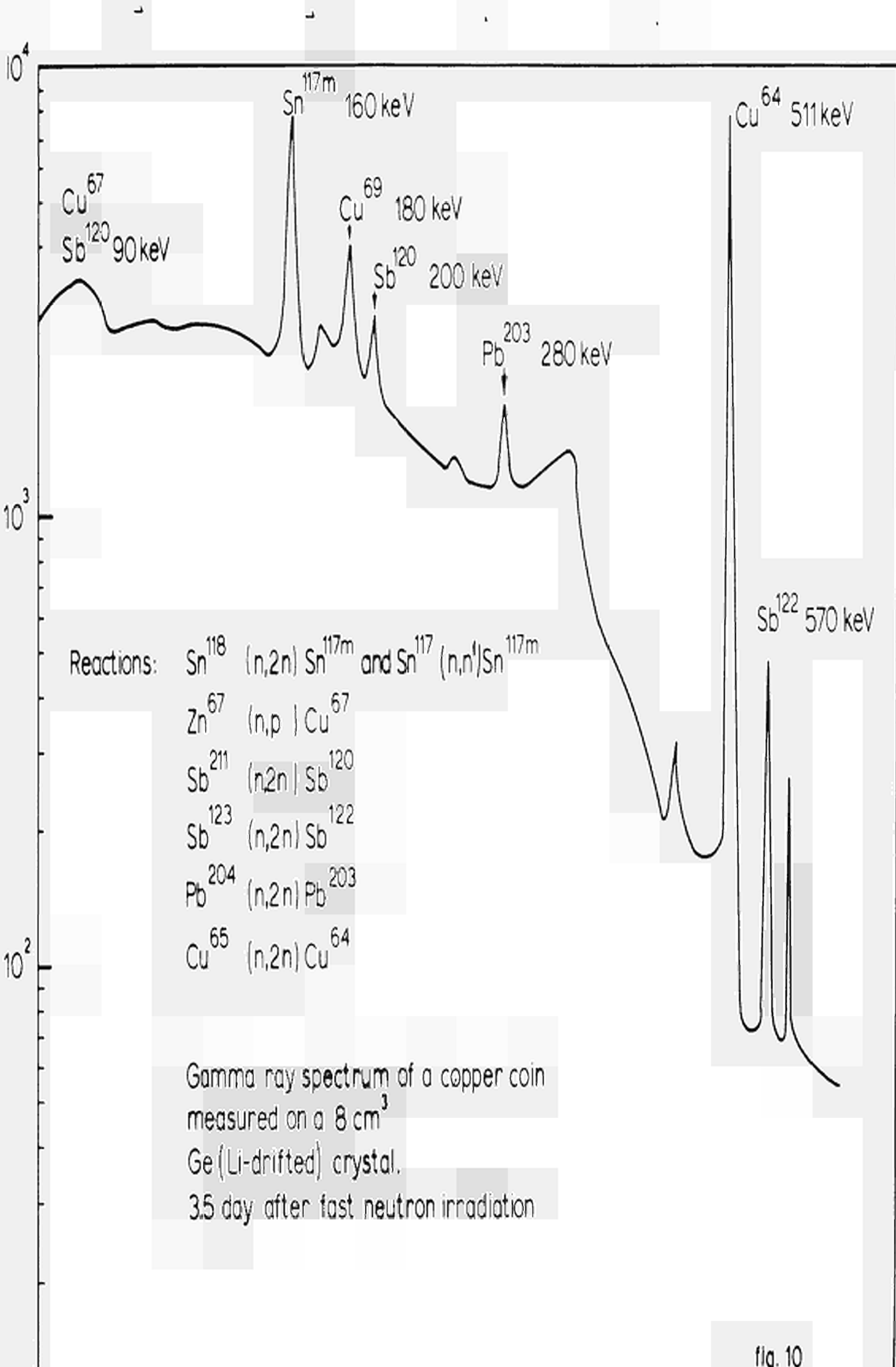
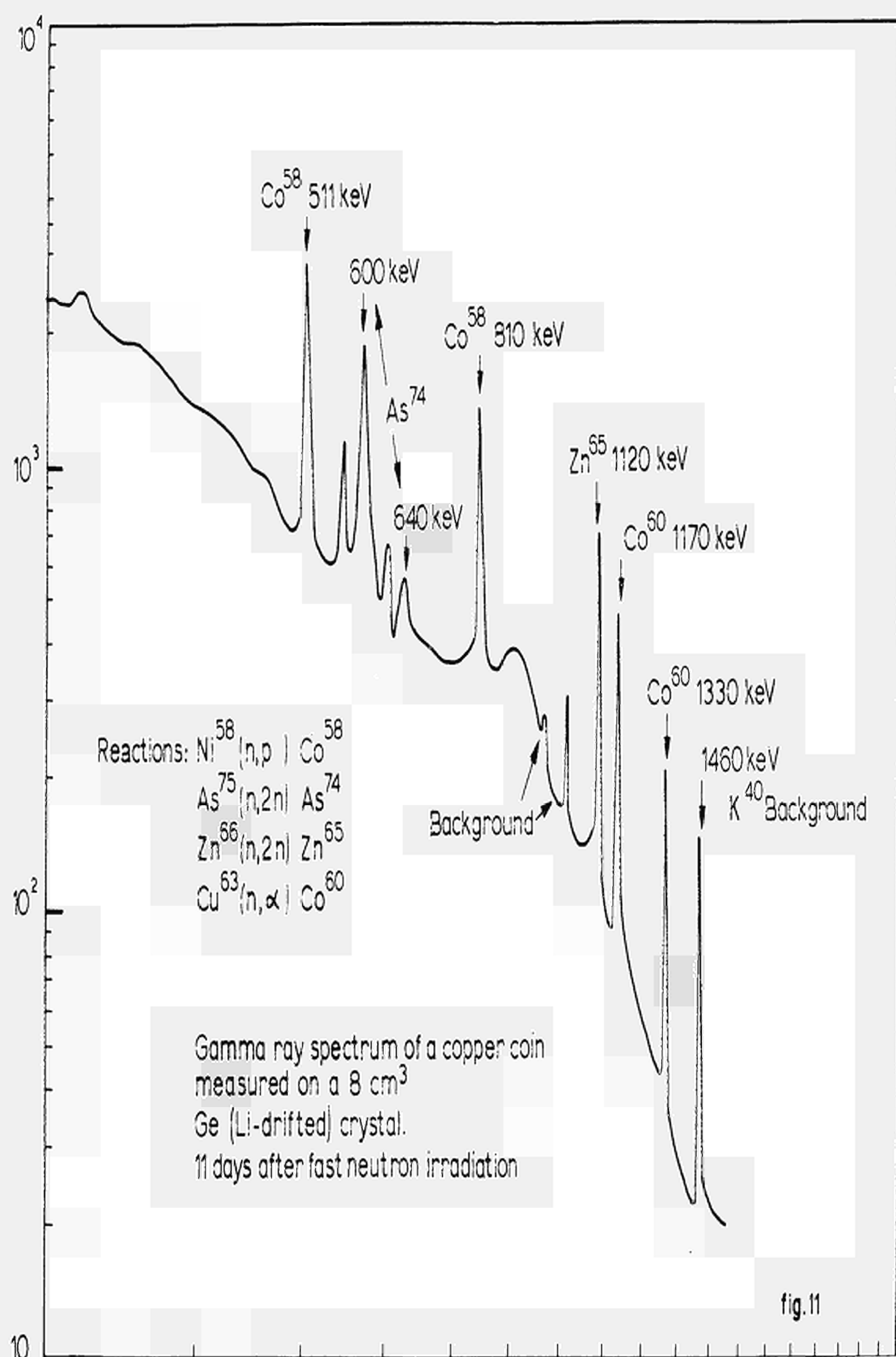


fig. 10



count rates of the Fe-discs at the appropriate times. Corrections for the  $\text{Co}^{58}$ -activity, disturbing the  $\text{Ni}^{57}$  measurement and the  $\text{Co}^{58}$  activity produced in  $\text{Ni} \left[ \text{Ni}^{69}(\gamma, \text{pn})\text{Co}^{58} \right]$  disturbing the determination of the count rate of the  $\text{Co}^{58}$  activity induced in Co, were based on the count rates of the Ni- and Co- discs of the two counting periods in the following way :

$$\left. \begin{array}{l} X + aY = A \\ bX + Y = B \end{array} \right\} \quad (9)$$

where  $A$  = uncorrected count rate of the  $\text{Ni}^{57}$  measurement of the meteorite  
 $B$  = uncorrected count rate of the  $\text{Co}^{58}$  measurement of the meteorite  
 $a = \frac{\text{count rate of cobaltdisc during } ^{57}\text{Ni-measurement}}{\text{count rate of cobaltdisc during } ^{58}\text{Co-measurement}}$   
 $b = \frac{\text{count rate of nickeldisc during } ^{58}\text{Co measurement}}{\text{count rate of nickeldisc during } ^{57}\text{Ni measurement}}$   
 $X$  = count rate of the  $^{57}\text{Ni}$  activity during the  $^{57}\text{Ni}$  measurement  
 $Y$  = count rate of the  $^{58}\text{Co}$  activity from  $\text{Co}^{59}(\gamma, \text{n})^{58}\text{Co}$  during  $^{58}\text{Co}$  measurement

$X$  and  $Y$  can be solved from equation (9).

The weightrations of Fe, Ni and Co were calculated from the obtained count rate ratios using the count rate ratio and the known weight ratio of the standard alloy. The results are given in fig. 12.

Care had to be taken with the irradiations, because of the facts, that the energy of the Bremsstrahlung-photons is angular dependent and that the  $(\gamma, \text{n})$  reactions have different threshold energies. This effect was noticeable when the distance from the samples to the tantalum target was too small.

Gamma-ray self-absorption will not influence the results, for it is the same for all 511-annihilation rays.

#### D. Fossil bones.

The non destructive method for obtaining a relative age estimation of fossil bones and teeth is founded on the following principles : Due to the influence of the groundwater, several chemical reactions will occur in the buried bones :

- 1<sup>e</sup>. The nitrogen bound in the bone protein (collagen) will slowly leave the bones
- 2<sup>e</sup>. Fluorine ions in the groundwater will slowly be picked up by the bones by means of a displacement of the hydroxyl-ions in the apathic crystals (ion exchange).

Fig. 12.

The weightratio Fe/Ni and Ni/Co in some iron-meteorites.

Name	Weight ratio Fe/Ni		Weight ratio Ni/Co	
	this work	lit.	this work	lit.
1) Cerros del Buei Muerto	$14.5 \pm 0.7$	$\sim 17.3$ <sup>1)</sup>	$17.0 \pm 1$	-
2) Canon Diablo	$11.6 \pm 0.5$	$12.9$ <sup>2)</sup>	$19.6 \pm 1$	$14.7$ <sup>2)</sup>
3) Toluca	$11.7 \pm 0.5$	$11.0$ <sup>2)</sup>	$20.1 \pm 1$	$15.6$ <sup>2)</sup>
4) Bethany or Gibeon	$9.5 \pm 0.4$	$11.5$ <sup>2)</sup>	$26.7 \pm 1$	$20.4$ <sup>2)</sup>
5) Henbury	$11.4 \pm 0.5$	$12.0$ <sup>2)</sup>	$19.2 \pm 1$	$15.6$ <sup>2)</sup>
6) Locust Grove	$14.6 \pm 0.7$	$\sim 17$ <sup>1)</sup>	$15.7 \pm 1$	-
7) Muonionalusta	$4.6 \pm 0.3$	$\sim 11.3$ <sup>1)</sup>	$14.2 \pm 1$	-
8) Tamarugal or El Inca	$9.9 \pm 0.4$	$\sim 11$ <sup>1)</sup>	$20.5 \pm 1$	-

1) Data obtained from ref. 13

2) " " " ref. 14 and ref. 15.



By determining the weight ratio of N and F, a relative age determination is possible. However, because the constitution of the groundmatrix strongly affects the absolute values, only ages of bones from the same groundmatrix can be compared with each other ( see ref.5).

The analyses were performed by irradiation of one or more bones, together with a pressed pill of known nitrogen and fluorine content. In order to avoid activating the carbon  $[C^{12}(\gamma,n)C^{11}]$ , which would disturb the  $^{13}N$ -determination the maximum of the electronenergy was chosen to be 18.9 MeV. The irradiation time was 5 minutes. The decay of the 511 annihilation rays from bones and pills was followed during 50 hours on a NaI-crystal. A sample changer was used for pills and for small bones. The sample changing of larger bones was done by hand.

Using the least-squares method, the decay curves were analysed by computer analysis. The main activities were  $^{15}O$ ,  $^{32}P$  ( $t_{1/2} = 2.4m$ ),  $^{13}N$  (10m),  $^{18}F$  (112m) and some long lived activities of  $^{47}Ca$  (4.6 d) and  $^{43}K$  (22 h).

The results on one serie of bones and teeth, containing bones and teeth from men, pigs, horses, bisons, mammothes, deers, etc. are shown in fig. 14.

The gamma ray spectra of the bones showed besides the 511 annihilation rays, the photopeaks of  $Sr^{87m}$  (2.8 h, 390 keV) and  $^{43}K$  and  $^{43}Ca$ . An accurate non destructive determination of Sr and Ca is possible only when gamma-ray self-absorption can either be neglected or calculated.

### Discussion.

Compared to other non destructive methods on gold and silver objects like pile-neutronactivation and X-ray fluorescence, charged particle activation analysis can be attractive in a number of cases. The main difficulties in pile-neutronactivation as shielding (size of the sample), flux monitoring, gamma ray self-absorption, will not arise in charged particle activation, while a cyclotron has the additional advantage of variable energy and sometimes ( as in our cyclotron) the choice of two or more kinds of bombarding particles. Irradiation with charged particles, especially when the energy of the bombarding particles exceeds 20 MeV, involves generally the formation of a large number of radioactive nuclides. On one hand this can make a gamma ray spectrum rather complicated, but on the other hand a satisfactory analysis will often be possible with the modern counting equipment as large Ge(Li-drifted) crystals, and multichannelanalysers. X-ray fluorescence has the disadvantage that only the surface can be analysed. This means, that surface effects as enrichment and corrosion of the samples will influence the results.

Fast neutron activation on copper or bronze objects proved to be more favourable than charged particle activation, although the gamma ray self-

Fig. 14.

N/F Weightratio of some fossil bones.

estimated age: 1.000 - 100.000 years.

finding-place: Gewande, Noord-Brabant, Netherlands.

22.7	10.4	4.8	3.2
21.5	10.1	4.6	3.0
15.0	10.1	4.3	3.0
14.8	9.3	4.3	2.8
14.2	7.2	4.1	2.7
13.0	7.2	4.0	2.6
12.9	7.0	4.0	2.4
12.8	6.9	4.0	1.7
11.8	6.5	3.8	1.6
11.3	6.3	3.8	
11.2	4.9	3.5	
10.8	4.8	3.4	



absorption, especially in large objects, is difficult to determine.

Acknowledgement :

This work is part of the research program of the Institute for Nuclear Physics Research ( I.K.O.), made possible by financial support from the Foundation for Fundamental Research on Matter ( F.O.M.) and the Netherlands Organization for Pure Scientific Research ( Z.W.O.).

The author wishes to express his gratitude to Prof. Dr. A.H.W. Aten Jr., who suggested the experiments, for his helpful advices. Furthermore he likes to thank Mr. L. van Zelst and Mr. F.H.S. Karten for their help in performing the experiments. The cooperation of the staffs of our cyclotron and linac is also appreciated. The coins and the fossil bones and teeth were supplied respectively by the "Koninklijk Penningkabinet", and the "Geologisch Instituut" of the University of Utrecht.

References.

1. R.S. Tilbury, Activation Analysis with Charged Particles, Union Carbide Corp. , Tuxedo, New York, Report No. NAS-NS-3110 (1966)
2. E. Ricci and R.L. Hahn, Anal.Chem. 37, 743 (1965)
3. C. Williamson and J.P. Boujot, Tables of Range and Rate of Energy Loss of Charged Particles of Energy 0.5 to 150 MeV., Report No CEA 2189, Saclay(1962)
4. G. Friedlander, J.W. Kennedy and J.M. Miller, Nuclear and Radiochemistry, 2nd.ed. Wiley, New York (1964)
5. K.P. Oakley, Science in Archaeology, p.24-34, edited by D.Brothwell and E.Higgs, published by Thames and Hudson (1963).
6. E.R. Caley, Analysis of Ancient Metals, Macmillan, New York (1964)
7. H.A. Das and J. Zonderhuis, Recueil, 85, 837 (1966).
8. M.J. Aitken, V.M. Emeleus, T.E. Hall and C.M. Kraay, Radioisotopes in Physical Sciences, (Copenhagen Conference) p. 261-268, RICC/37 (International Atomic Energy Agency, Vienna, 1960).
9. C.M. Kraay and V.M. Emeleus, The composition of Greek Silver Coins, Analysis by Neutron Activation, (Visitors of the Ashmolean Museum. Oxford. 1962)
10. E.R. Caley, Orichalcum and Related Ancient Alloys, American Numismatic Society, New York (1964).
11. C.F. Carter, Anal. Chem. 36, 1264 (1964).
12. C.F. Carter, Science, 151, 196 (1966).
13. G.T. Prior and M.H. Hey, Catalogue of Meteorites, 2nd.ed., William Clowes and Sons Ltd., London and Beccles (1953).
14. J.F. Lovering, W. Nichipuruk, A. Chodos and H. Brown, Geochim. et Cosmochim. Acta 1 263 (1957)
15. W. Nichipuruk, Geochim. et Cosmochim. Acta 13, 233 (1958).

## DISCUSSION

Mr. TOUSSET

On sait que la composition de la surface des pièces anciennes peut être très différente de celle du coeur. N'est-ce pas un peu dangereux d'utiliser des particules chargées pour donner la teneur globale des pièces ?

Mr. MEYERS

Charged particle analysis was applied to gold and silver coins. When there are surface effects (e.g. corrosion) they will not have much influence on the results, because the range of 30 MeV protons in gold is about 1 mm and the range of 26 MeV deuterons in silver is about 0,7 mm.

Mr. KUIN

How thick are these gold coins ?

Mr. MEYERS

All samples were thicker than the range. The thickness of the gold coins was at least 1 mm.

Mr. ALBERT

Avez-vous une idée de la sensibilité du dosage du Pb en utilisant la réaction  $\text{Pb}(d,2n)^{206}\text{Bi}$  ? A quelle énergie la sensibilité est-elle la plus grande.

Mr. MEYERS

We did not expect to find lead in silver coins, but the gamma ray spectra recently obtained proved the presence of  $^{206}\text{Bi}$ , formed by  $^{206}\text{Pb}(d,2n)^{206}\text{Bi}$ . Up to now I had no time to examine this reaction, but I will do that in the near future.

Mr. KUIN

What are the thresholds of your reactions ?

Mr. MEYERS

The thresholds of the various reactions are in the range of 4 - 8 MeV. Some of them e.g. (p,2n), (d,2n) are somewhat higher.

Mr. KUIN

About the question of Mr. TOUSSET : Then the bulk is activated.

Mr. MEYERS

Yes, that is one of the great advantages of this method.

Mr. GILBOY

Did you know the isotopic abundances of the iron etc. in your meteorite samples ? Since they are of extra-terrestrial origin they presumably are different to earthly values for these elements.

Mr. MEYERS

To my idea, the isotopic abundances of iron and nickel in meteorites are the same as in material on earth, for it is assumed that the meteorites are from our planetary system. Cobalt gives of course no problems for it is monoisotopic.

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF  $O^{18}$  AND  $O^{16}$  ISOTOPES  
BY  $He^3$  ACTIVATION ANALYSIS \*

James F. Lamb, Diana M. Lee, and Samuel S. Markowitz  
Department of Chemistry and Lawrence Radiation Laboratory  
University of California  
Berkeley, California U.S.A.

ABSTRACT

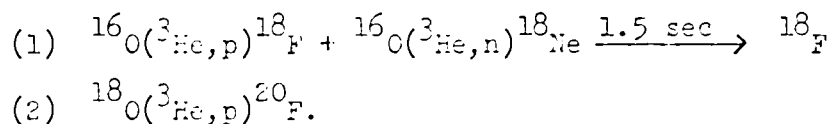
Sensitive, rapid, non-destructive activation analyses with  $He^3$  as incident projectile have been discussed previously.<sup>(1)</sup> In this discussion we briefly review the principles and then discuss the specific application to simultaneous measurement of  $O^{16}$  and  $O^{18}$  isotopes. The nuclide  $O^{16}$  is measured by the  $O^{16}(He^3, p)F^{18}$  reaction,<sup>(1)</sup>  $O^{18}$  is measured via the  $O^{18}(He^3, p)F^{20}$  reaction. Both products are electron emitters with half-lives of 110 min and 10.7 sec, respectively. The  $F^{20}$ , in addition, emits a nuclear gamma ray of energy 1.63 MeV. We irradiate with 4- to 20-MeV  $He^3$  ions, remove the sample by a simple gravity drop, and, after a ten-second delay, follow the decay of the  $F^{20}$  with a NaI(Tl) scintillation spectrometer coupled to a multi-channel analyzer. The analyzer views only the 1.63-MeV gamma ray and is used as a 400-channel scaler. After the  $F^{20}$  has decayed, the  $O^{16}$  is measured through the 0.51-MeV annihilation radiation emitted by the  $F^{18}$ . Samples of  $Ta_2O_5$ ,  $KH_2PO_4$ , and glycine, with various amounts of  $O^{18}$  have been determined. Interferences and the general application of the method to other nuclides and elements will be discussed. Characteristics of a small, "desk-top", cyclotron for  $He^3$  acceleration, will be presented.

\* Supported by the U.S. Atomic Energy Commission

(1) Samuel S. Markowitz and John D. Mahony, Anal. Chem. 34, 329 (1962).

Charged particle activation analysis using accelerated  ${}^3\text{He}^{++}$  ions provides a method for determining the isotopic content of oxygen in various materials. The method is most important for samples whose oxygen content is difficult to prepare in a form suitable for mass spectrometric analysis, or for samples which must be analyzed non-destructively. Among the former are a variety of high melting inorganic oxygen compounds and organic compounds which yield much too complicated mass spectra when analyzed directly.

The method reported here is based upon the nuclear reactions induced in oxygen during bombardment with  ${}^3\text{He}^{++}$  ions accelerated to about 10 MeV. The reactions of interest are



The  ${}^{18}\text{F}$  activity, produced from  ${}^{16}\text{O}$  by the two reactions, has been reported previously.<sup>1</sup>  ${}^{18}\text{F}$  decays with a 110-minute half life directly to the ground state of stable  ${}^{18}\text{O}$  by positron emission. The cross section for total production of  ${}^{18}\text{F}$  is about 260 mb at  $E_{\text{He-3}} = 10 \text{ MeV}$ .  ${}^{20}\text{F}$  is a negatron emitter with a half life of 11.4 sec.<sup>2</sup> The cross section for reaction 2 has not been previously investigated.

# I. EXCITATION FUNCTION FOR THE REACTION $^{18}\text{O}(^3\text{He},\text{p})^{20}\text{F}$

The absolute cross section for the reaction  $^{18}\text{O}(^3\text{He},\text{p})^{20}\text{F}$ , measured at incident  $^3\text{He}$  particle energies 2 to 20 MeV, is shown in Fig. 1. The beam intensity used was about 0.2  $\mu\text{A}$ .

The short half life of  $^{20}\text{F}$  precluded the use of the stacked foil technique so that each point in Fig. 1 represents a separate bombardment. The energy of the incident beam from the Berkeley HILAC was degraded from its initial value of 31.2 MeV by the appropriate thickness of aluminum foil beam degraders.<sup>3</sup> The target consisted of  $^{18}\text{O}$  enriched  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  prepared by anodization of tantalum foil.<sup>4</sup> The same target was used throughout the experiment because the  $^{20}\text{F}$  half life is sufficiently short.

The irradiation chamber is shown diagrammatically in Fig. 2. The secondary electron monitor foil allowed measurement of beam intensity during sample irradiation even though the thick tantalum foil sample backing attenuated the beam current readings. This was done by obtaining a monitor foil versus Faraday cup calibration at each beam energy before introducing the sample into the chamber. The chamber was operated under a helium gas atmosphere rather than in the accelerator vacuum to minimize time loss during sample retrieval. The activated samples were transferred to the counting chamber by a gravity fall delivery track which introduced the sample for counting within 4 sec after the end of bombardment.

The  $^{20}\text{F}$  activity was determined by following the decay of its associated 1.6-MeV  $\gamma$  ray using a 3 X 3 in diameter NaI(Tl) scintillator coupled to a RIDL 400-channel analyzer operated as a scalar, with scaling intervals of

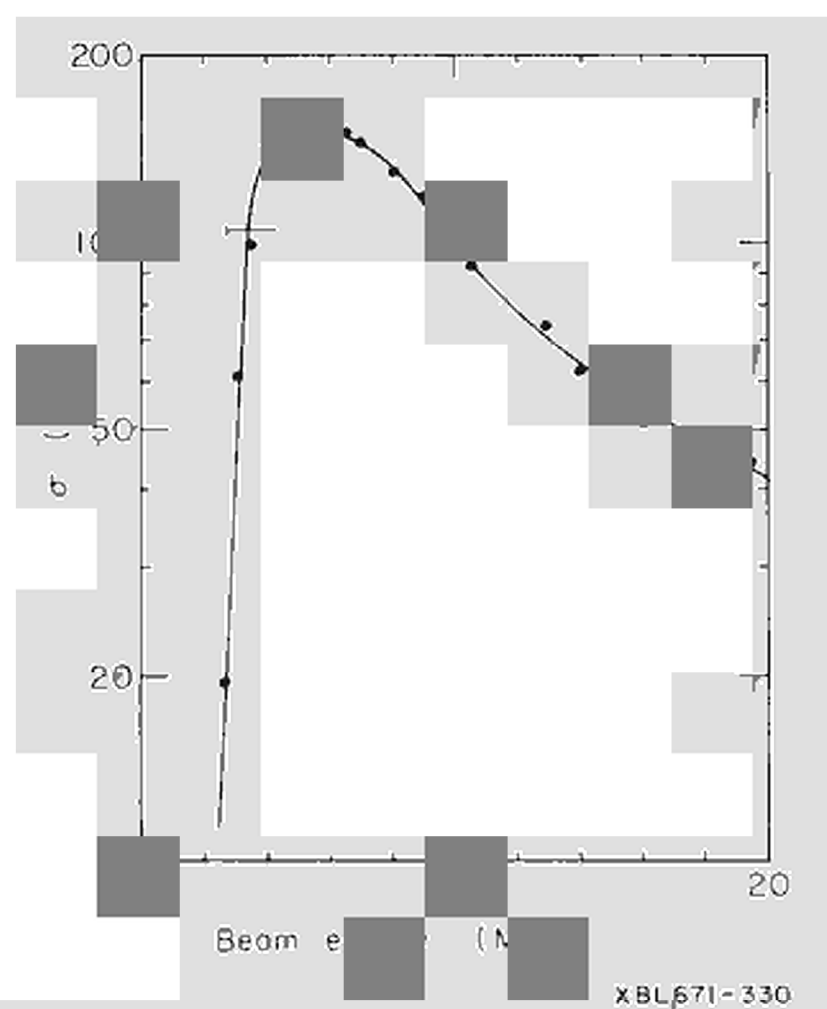


Fig. 1. Excitation function for the reaction  $^{18}\text{O}(^3\text{He},p)^{20}\text{F}$ .



2 sec. The resulting decay curves were resolved using a computer code.

Fig. 3 is a typical spectrum showing the 1.6-MeV photopeak from  $^{20}\text{F}$  decay.

## II. ISOTOPIC OXYGEN ANALYSIS

The isotopic content of a number of samples was determined by measuring the  $^{16}\text{O}:^{18}\text{O}$  ratio from the activity produced in a single bombardment. Samples consisted of  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , and glycine of various atom percent  $^{18}\text{O}$ , obtained, together with approximate analyses, from the Weizmann Institute of Science, Rehovoth, Israel.

Targets were prepared from the  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  and glycine by allowing the finely-ground materials to settle onto a backing foil from an ether suspension, drying, and fixing the powder with a drop of dilute polystyrene in dichloroethylene. Samples were prepared from the water by anodizing tantalum foil in a solution of the  $\text{H}_2\text{O}^{18}$  containing a few crystals of  $\text{KCl}$ .<sup>4</sup> Thin tantalum cover foils were placed over all targets to prevent recoil losses.

Each sample was irradiated for 10 sec at a beam energy of 10 MeV. Decay of the short-lived  $^{20}\text{F}$  was followed for 300 sec, the samples allowed to cool for 4 hr, and then the decay of the  $^{18}\text{F}$  followed by measuring the 511-keV  $\gamma$ -ray resulting from  $\beta^+$  annihilation. The 4-hr cooling period was sufficient for complete decay of any activities resulting from any other reactions of C, N, and O which produce positron activity.

The  $^{18}\text{O}$  atom percents were calculated by comparing the ratios of the  $A_0$  values of  $^{18}\text{F}:^{20}\text{F}$  in the samples to the ratio measured for one of the  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  targets selected as a standard. The composition of the water from which the

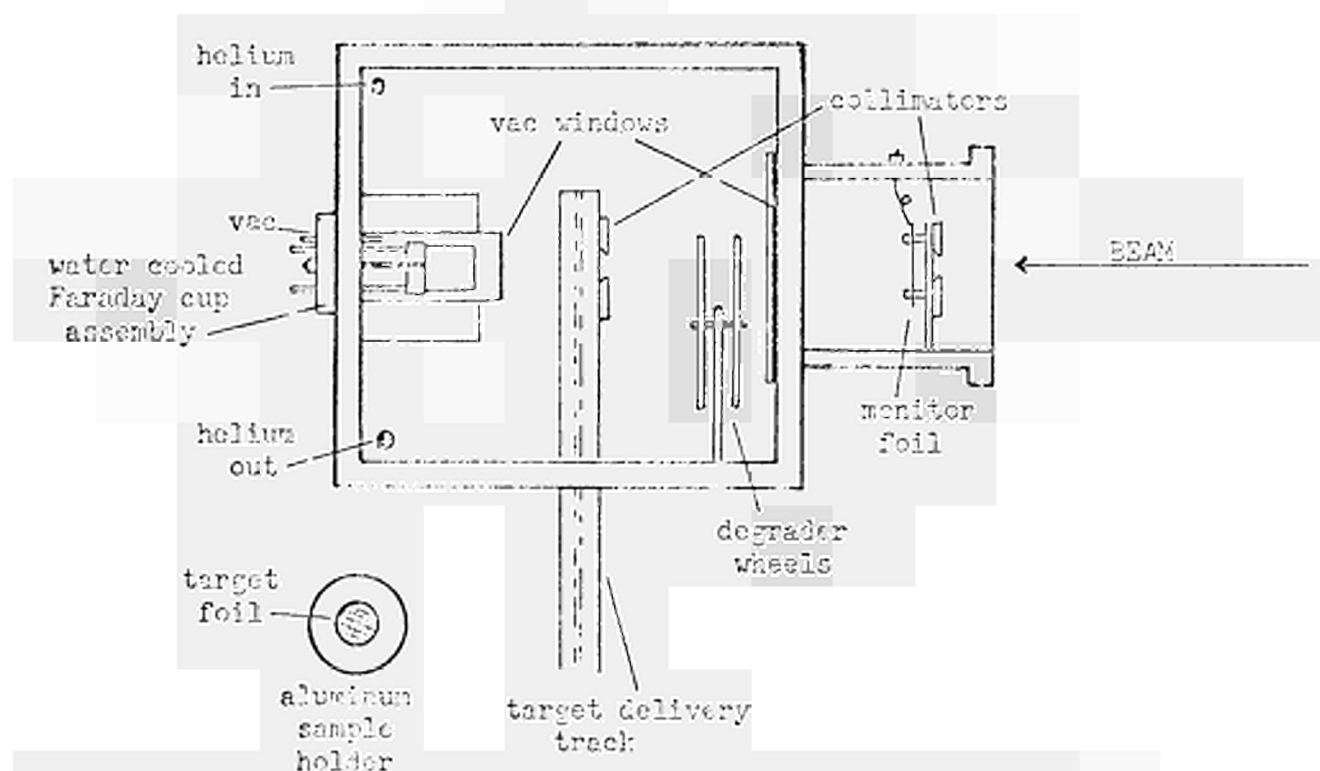


Fig. 2. Irradiation chamber for helium-3 activation analysis.

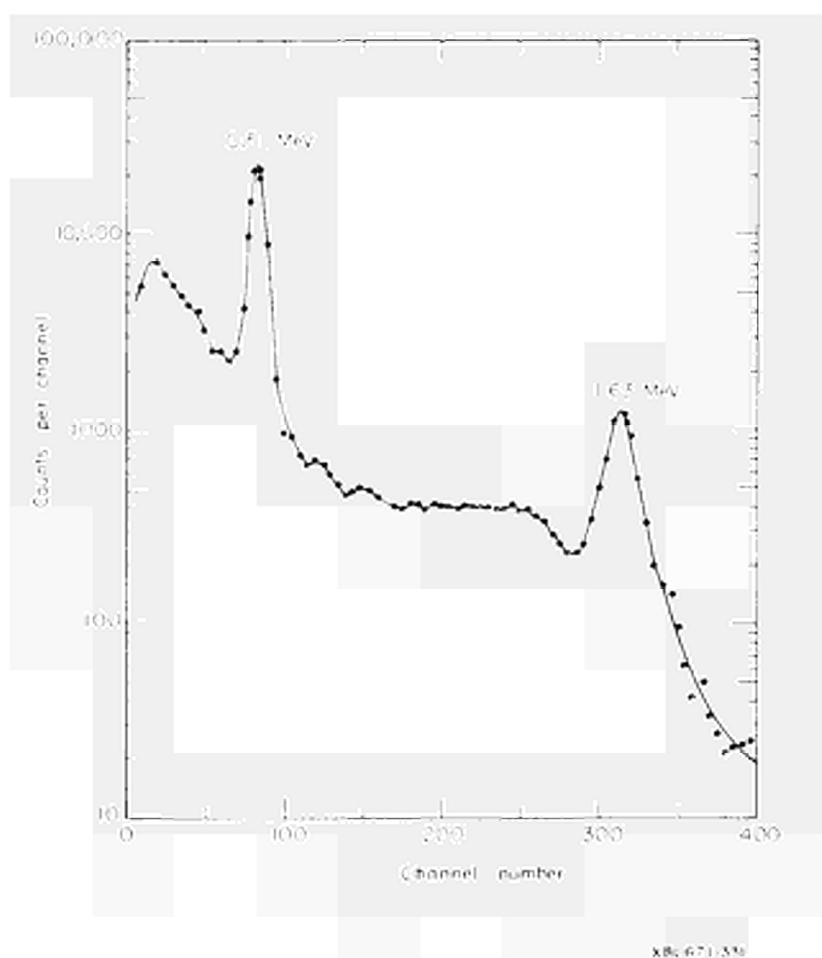


Fig. 3. Gamma-ray spectrum of  $^{18}\text{F}$  and  $^{20}\text{F}$  produced by bombardment of  $^{18}\text{O}$ -enriched  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  target.  $^3\text{He}$  energy = 10 MeV.

standard was prepared was verified by mass spectrometric analysis. This method of treating the data removes beam-current integrator readings and sample weight determination from the calculations, leaving the counting statistical error as the major source of error. Results of several isotopic oxygen analyses are shown in Table 1; the errors shown represent maximum variations in triplicate analyses.

### III. CONCLUSIONS

Helium-3 activation analysis provides a nondestructive method for determination of the isotopic content of oxygen in a wide variety of materials which, in principle, meets analytical requirements of accuracy, sensitivity, and relative freedom from interference.

The accuracy and sensitivity (at the concentrations studied in this paper) are both concerned primarily with counting statistics which, in turn, will be governed by available beam current. Both the  $^{16}\text{O}(^3\text{He},p)^{18}\text{F}$  and the  $^{18}\text{O}(^3\text{He},p)^{20}\text{F}$  reactions have maximum cross sections of hundreds of millibarns and they both produce radiation which may be detected without complication and with reasonable counting efficiency. No effort has been made to push either the sensitivity or the accuracy of the analysis to the limit, since available  $^3\text{He}$  beam intensity at the Berkeley HILAC is only a fraction of that which may be produced in a small cyclotron. Limitations on sample sizes due to the small depth of penetration of the  $^3\text{He}$  beam are not generally of much importance when the sample under consideration is of an isotopically-enriched material.

Table 1  
NONDESTRUCTIVE ANALYSIS OF OXYGEN-18  
BY HELIUM-3 ACTIVATION

SAMPLE	% <sup>18</sup> O Quoted*	% <sup>18</sup> O Found
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.204	0.24 ± 0.01
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.13	3.3 ± 0.1
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9.4	Standard
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	40	44.8 ± 1.4
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	8.7	7.7 ± 0.5
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1.6	1.9 ± 0.1
GLYCINE†	10	11.5 ± 1.7

\* Weizmann Institute of Science

† NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH

There is only one nuclide whose presence in a sample would produce significant interference.  $^{19}\text{F}$ , if present, would produce both  $^{18}\text{F}$  and  $^{20}\text{F}$  by the reactions  $^{19}\text{F}(^3\text{He},\alpha)^{18}\text{F}$  and  $^{19}\text{F}(^3\text{He},2p)^{20}\text{F}$ . The cross section for production of  $^{18}\text{F}$  from  $^{19}\text{F}$  is about 20 mb at  $E_{\text{He-3}} = 10$  MeV.<sup>5,6,7</sup> The corresponding cross section for  $^{20}\text{F}$  production is now being investigated and appears to be about 40 mb at  $E_{\text{He-3}} = 10$  MeV. Should it be necessary to measure isotopic oxygen in the presence of fluorine, it might be possible to account for the  $^{18}\text{F}$  and  $^{20}\text{F}$  contribution from fluorine through the reaction  $^{19}\text{F}(^3\text{He},n)^{21}\text{Na}$ . This reaction is also being currently studied at this laboratory. The  $^{19}\text{F}$  cross sections are, however, considerably lower than the  $^{16}\text{O}$  and the  $^{18}\text{C}$  cross sections; furthermore, the  $^{16}\text{O}$  may be determined via the  $^{16}\text{O}(^3\text{He},\alpha)^{15}\text{O}$  reaction.

A small, "desk-top", cyclotron has been developed at the Lawrence Radiation Laboratory, Berkeley, for the purpose of acceleration of 18-MeV  $\text{He}^3$  ions for activation analysis and other nuclear reaction studies; details are given in Ref. 8.

REFERENCES

1. S. S. Markowitz and J. D. Mahony, Anal. Chem. 34, 329 (1962).
2. C. M. Lederer, J. M. Hollander, and I. Perlman, Table of Isotopes (John Wiley and Sons, New York, 1967).
3. C. Williamson, J. P. Boujet, and J. Picard, Tables of Range and Stopping Power of Chemical Elements for Charged Particles of Energy 0.05 to 500 MeV, Centre D'Etudes Nucleaires de Saclay, Report CEA-R 3042, 1966.
4. J. F. Lamb, D. M. Lee, and S. S. Markowitz, University of California Lawrence Radiation Laboratory Report, UCRL-17299, 1966.
5. J. D. Mahony, University of California Lawrence Radiation Laboratory Report, UCRL-11730, 1965.
6. O. D. Brill, Soviet J. Nuc. Phys. 1, 37 (1966).
7. R. L. Hahn and E. Ricci, Phys. Rev. 146, 650 (1966).
8. R. M. Main, M. R. Curtis, R. Graciar, P. B. Kennedy, E. H. Smith, and D. A. Spence, University of California Lawrence Radiation Laboratory Report, UCRL-17274, March 1967.

## DISCUSSION

Mr. HOLM

I noticed in the slide of Be-activation, that there seemed to be a point below 0 MeV. Would you explain this ?

Mr. MARKOWITZ

This is an old slide that I did not remake. The energies of the  $\text{He}^3$  particles are displaced to lower energies because of the stacked-foil technique and are range-energy curves. Straggling increases the beam heterogeneity and at low energies, the energy loss is large as indicated by the horizontal bars. This is no analytical problem; one does not usually irradiate on the leading edge of the excitation function. I shall correct the slide.

In addition one can observe activity below the computed coulomb barrier due to uncertainties in the barrier itself, beam heterogeneity, and quantum-mechanical tunneling. Further one should look beyond even the range of a beam because, near any accelerator target, large quantities of neutrons are produced and these secondaries may cause unwanted activities.

Mr. CUYPERS

Pourriez-vous me rappeler la teneur d'oxygène en surface de l'échantillon d'aluminium utilisé pour tracer la courbe d'excitation de  $\text{O}^{16}$ .

Mr. MARKOWITZ

The oxygen content of that first foil of aluminium was about 0,03%. This agreed with estimation of surface oxygen by the commercial supplier and with an estimation by some researchers at Oak Ridge National Laboratory. It was indeed the "Bump" at energies thermodynamically impossible for  $\text{Al}^{27}(\text{He}^3, \gamma) \text{F}^{18}$  on the excitation function below 10,4 MeV, that lead us to calculate the possibility of using  $\text{He}^3$  nuclear reactions as a sensitive analytical tool.

Mr. WILKNISS

I would like to ask a general question about  $\text{He}^3$  activation analysis.

Dr. RICCI said yesterday he could overcome interferences and you said today that you can minimize them. Can you give me an idea about what can be actually achieved today for say oxygen or fluorine or another element which you might comment on.

Mr. MARKOWITZ

One cannot give a complete prescription for all interferences. You will hear in the talk by Mr. REVEL of practical analysis below 1 ppm. The 10 ppb range has already been attained. With careful sample handling, use of proper radioactivity detectors, and proper irradiation conditions, the ultimate nuclear sensitivity of less than ppb can be attained. This, for certain elements, such as oxygen, may be far less than the content of any real sample because of the difficulty in preparation of such ultra-pure materials, and in the maintenance of high purity after preparation.

Mr. RICCI

First I want to make clear that I did not claim yesterday that interference could be overcome. The interference, if present, can only be minimized by adequate choice of irradiation energy, when the same nuclide is produced by several reactions. Each sample is a particular problem in itself. Second, I would say that we have determined 1,5 ppm in very unfavorable conditions. Thus, I believe that, immediately, we could obtain sensitivities of 0,1 ppm easily. After the problems I printed out yesterday are overcome, I hope that we will arrive to the optimum sensitivity of 1 ppb.

Mr. ALBERT

En réponse à la question du Dr. WILKNISS je peux vous donner en résumé quelques résultats pratiques d'analyse de l'oxygène par activation dans  $^3\text{He}$ .

- 1) Energie des  $^3\text{He}$  pendant l'irradiation : 14,7 MeV - 2,5  $\mu\text{A}$ .
- 2) Energie des  $^3\text{He}$  qui irradient la partie de l'échantillon qui est analysée après élimination par décapage de la surface (oxyde et 20 microns de métal) : 11,6 MeV
- 3) Epaisseur d'échantillon effectivement analysé (après décapage) : 133,5 microns.
- 4) Concentration apparente en oxygène : 0,10 ppm =  $10^{-7}$  en poids.



Je considère cette teneur comme " apparente " tant qu'une étude plus complète ne permettra pas de s'assurer que de l'aluminium de très haute pureté peut donner un résultat de l'ordre de 0,01 ou 0,001 ppm. Cependant je crois que cette valeur est bien celle de la teneur réelle de l'oxygène dans l'échantillon étudié.

Je vais maintenant vous citer les résultats d'un article de D. Tchoporov (Institut de Recherches Atomiques - Moscou) de 1966. Les irradiations d'échantillons de Silicium et de Germanium ont été effectuées dans des conditions très voisines de celles que je vous ai indiquées pour l'aluminium : décapage  $\sim 25$  microns,  $E_{irr} = 13$  MeV, courant presque 6  $\mu$ amp. Il y a eu des échantillons de Ge et de Si pour lesquels ces auteurs ont trouvé :

Ge :  $2 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>3</sup>  $\sim 0,01$  ppm poids

Si :  $1 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>3</sup>  $\sim 0,01$  ppm poids

pour ce dernier échantillon les dosages par absorption du rayonnement infrarouge donne  $< 2 \cdot 10^{16}$  at/cm<sup>3</sup> ( limite de détection de cette méthode ).



THE DETERMINATION OF OXYGEN AND CARBON  
IN GERMANIUM BY  $^3\text{He}$  ACTIVATION\*

By

Dale M. Holm, William L. Briscoe, Jack L. Parker,  
Wm. Mort Sanders and Sam H. Parker

University of California  
Los Alamos Scientific Laboratory  
Los Alamos, New Mexico

Abstract

Channeling of  $^3\text{He}$  ions in single crystal germanium and its application to activation analysis is being investigated. The crystal orientation was determined by directing a beam of low angular divergence and energy onto the crystal and observing the decrease in counting rate from Rutherford backscattered particles as a function of incident beam angle. Some samples were activated with the beam aligned along the [111] axis of the crystal and others with the beam purposely misaligned from that axis. Samples of germanium from different sources were analyzed, and typical values of 10 ppm oxygen and 40 ppm carbon were obtained. Slight activation of the germanium was found at 6.5 MeV and serious activation at 8 and 12 MeV. Autoradiography was performed on some of the samples following activation to aid in the interpretation of the results.

INTRODUCTION

Sample orientation can be important in charged particle activation analysis of single crystals because the bombarding ions can channel down the crystal structure. In the channeling direction, the range of the charged particles is increased, the activation of the matrix crystal is decreased (Ref. 1, Sattler and Dearnaley), and the activation of interstitial impurities is increased. In our experiments on the determination of oxygen and carbon in germanium by  $^3\text{He}$  activation analysis, we have used two types of sample orientation: most of the samples were oriented to minimize channeling, but some were oriented along the [111] axis to enhance channeling. The purpose of the nonchanneled irradiations was to measure the total amount of oxygen and carbon, while the purpose of the channeled irradiations was to enhance the activation of interstitial oxygen and carbon with decreased activation of the germanium and thus test the validity of this method for locating these impurities in the crystal. This paper is a report of exploratory experiments on the application of channeling to charged particle activation analysis in single crystals of germanium.

## CHANNELING

We will give a simplified discussion of channeling for better understanding of our experiments and to acquaint the charged particle analyst with the phenomenon so that it can be either utilized or avoided.

A simplified cubic crystal structure is shown in Fig. 1 with the surface parallel to the crystal plane. Two of the crystal axes are shown in the plane of the figure, and the third is perpendicular to that plane. The germanium atoms of the crystal are shown by dots, and the impurity atoms as "x's" in positions A, B, C, and D. A surface barrier charged particle detector is shown at the lower right. Two orientations of the collimated beam will be considered: (1) parallel to a crystal axis and (2) misaligned with that axis. Two phenomena will also be considered: (1) charged particle back-scattering and (2) activation of the matrix and impurities.

If a beam of charged particles is not parallel to a crystal axis, the atoms of the sample will appear to be randomly oriented and Rutherford back-scattered particles will have the same properties as those from an amorphous sample. However, in a channeling direction (the beam parallel to a crystal axis), the beam will penetrate deeper into the ordered sample structure, and the number of back-scattered particles will decrease. By bombarding the sample with a highly collimated beam and observing the back-scattering rate versus angle, it is possible to find the channeling axis in a few minutes.

We now consider the activation of the matrix and its impurities versus incident beam angle. For nonchanneling directions, both are activated as in an amorphous sample, but in a channeling direction there is less interaction with atoms located in the lattice sites, as indicated by the decrease in back-scattered particles. The bombarding atoms are focused by the electric field in the crystal and are caused to travel interstitially; therefore, activation of the interstitial atoms will be enhanced. For

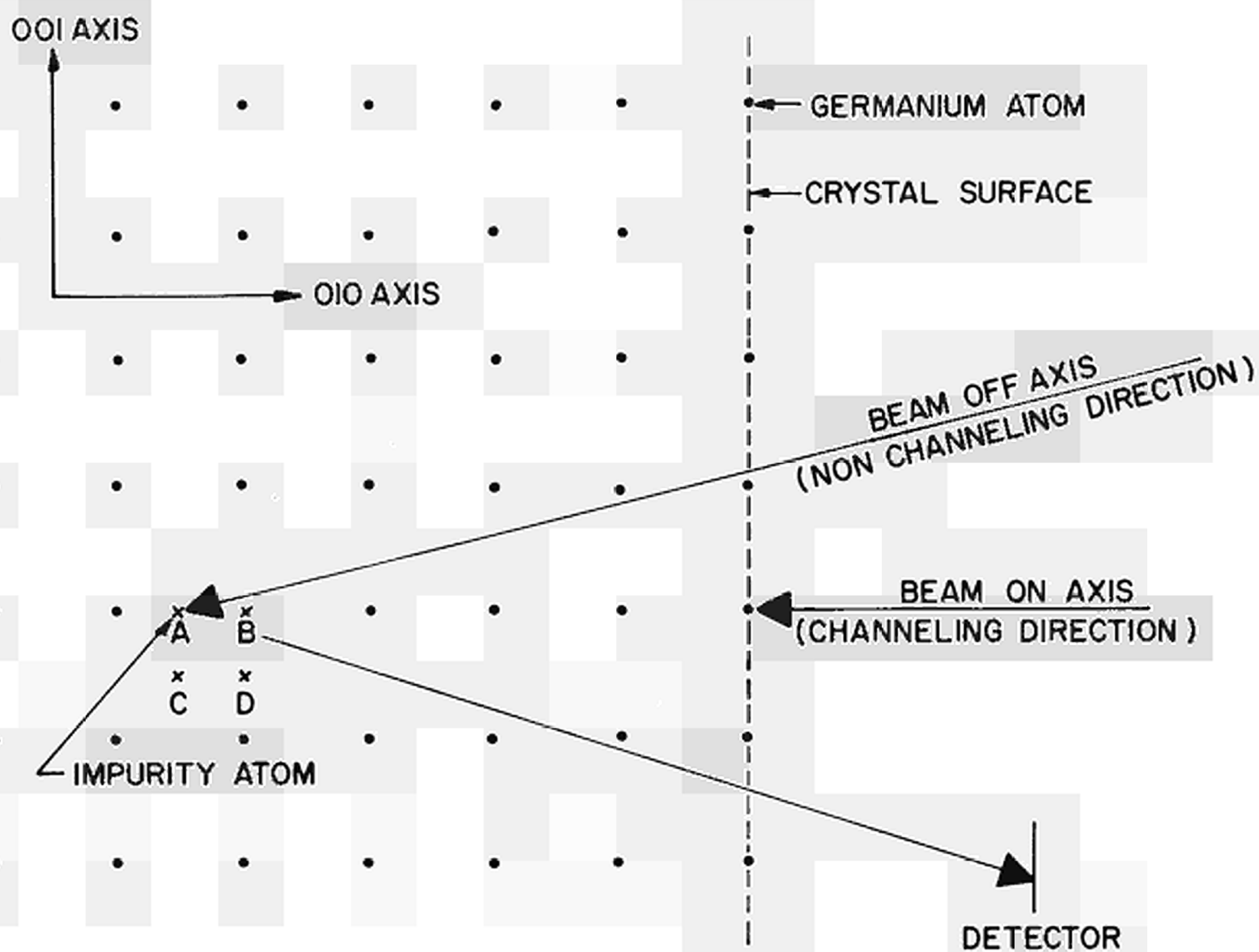


Fig. 1. A simplified crystal model to illustrate the phenomenon of channeling.

example, if the beam were parallel to the [010] axis of Fig. 1, impurity atoms in positions C and D would be activated, while the impurity atoms in positions A and B would be shielded by the crystal structure. Conversely, if the beam were parallel to the [001] axis, the impurities at positions A and C would be activated, and those in positions B and D would be shielded. Therefore, by irradiation along different axes, it should be possible to infer the location and concentration of impurities within the crystal. Theoretical descriptions of channeling are given by Nelson and Mazey<sup>(2)</sup> and Lindhard.<sup>(3)</sup>

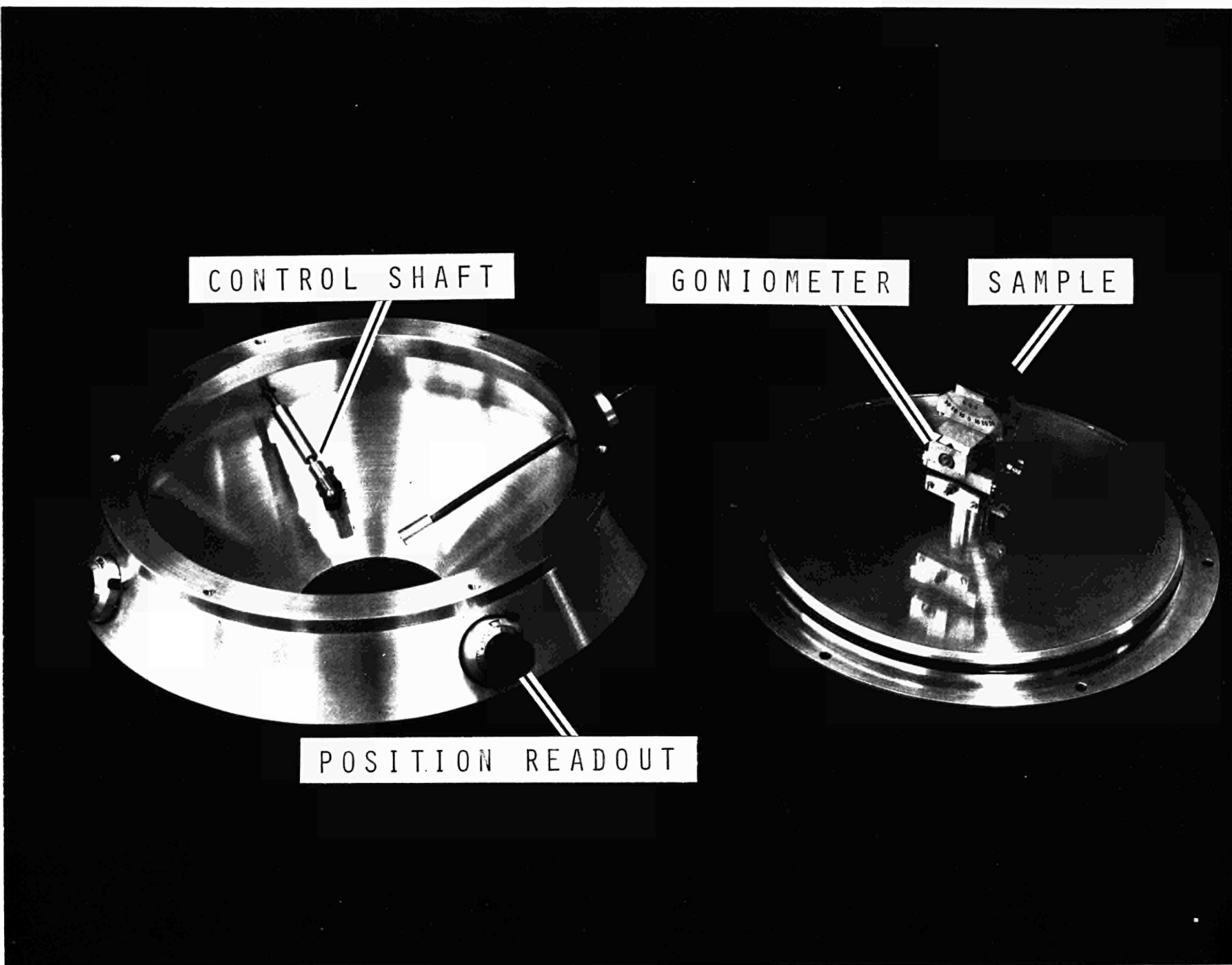
Germanium is a face-centered cubic crystal with a tetrahedron unit cell, but the general arguments given above apply. We have shown that the germanium activation is decreased and the carbon activation is increased when irradiation is done along a channeling direction as compared to a nonchanneling direction.

#### METHOD

Most of our experiments to determine the amount of oxygen and carbon in germanium samples were done before the acquisition of a goniometer. However, we had proposed<sup>(4)</sup> that channeling of  $^3\text{He}$  ions would be important in oriented samples, so we purposely tilted the samples in the sample holder in an attempt to minimize channeling. After acquiring the goniometer shown in Fig. 2, we performed some experiments which verified the channeling effect. The sequences followed in the analyses differed somewhat with regard to sample orientation requirements but were otherwise similar and were as follows:

1. The sample was prepared.
2. The sample was oriented with respect to the beam.
3. The sample was irradiated with  $^3\text{He}^{++}$ .
4. The sample was counted, etched, and then counted again.
5. Autoradiographs were taken as required.
6. The complex decay curve was unfolded, and the concentration of oxygen and carbon was determined.

Fig. 2. The goniometer used to orient germanium crystals in the  $^3\text{He}$  beam.



### Sample Preparation

Most of the samples were etched with hot potassium thiocyanide to introduce etch pits for determining the crystal orientation. The etch pits were viewed under a microscope, and an orientation arrow abraded on the sample for subsequent use. The sample was next etched with CP-4 (3 parts  $\text{HNO}_3$  + 1 part HF by volume) to obtain a fresh surface. The sample was then sealed in a plastic bag until it was mounted in the sample holder. Samples mounted on the goniometer had a metal holder bonded to the wafer, and the hot thiocyanide etch was omitted.

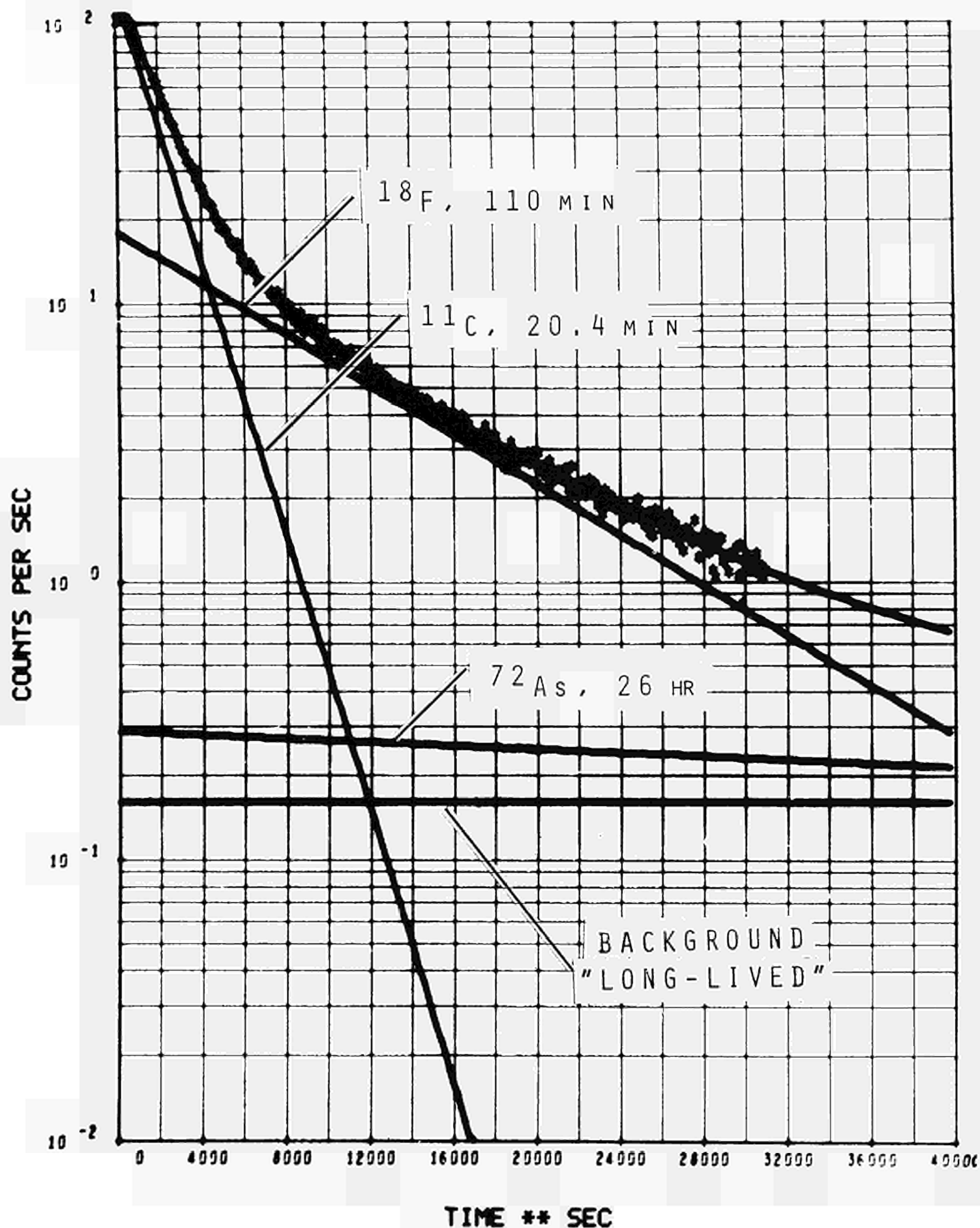
### Sample Orientation

In early experiments, the sample was oriented by placing a shim under one side of the wafer causing the [111] axis to be tilted from the vertical by about  $5^\circ$ , and then the lattice plane indicator arrow was placed  $25^\circ$  out of the plane in which the [111] axis was moved. This was considered adequate to preclude channeling. After acquisition of the goniometer, the sample was oriented by observing the decrease in the back-scattered  $^3\text{He}$  as a function of angle and orienting the sample properly as required for the irradiation. The latter method is quicker and much more accurate than observing etch pits and shimming the sample.  $^3\text{He}^+$  ions of 3-4 MeV were used at very low beam intensity (about 1 to 5 nA) to minimize activation by back-scatter during crystal alignment.

### Irradiation

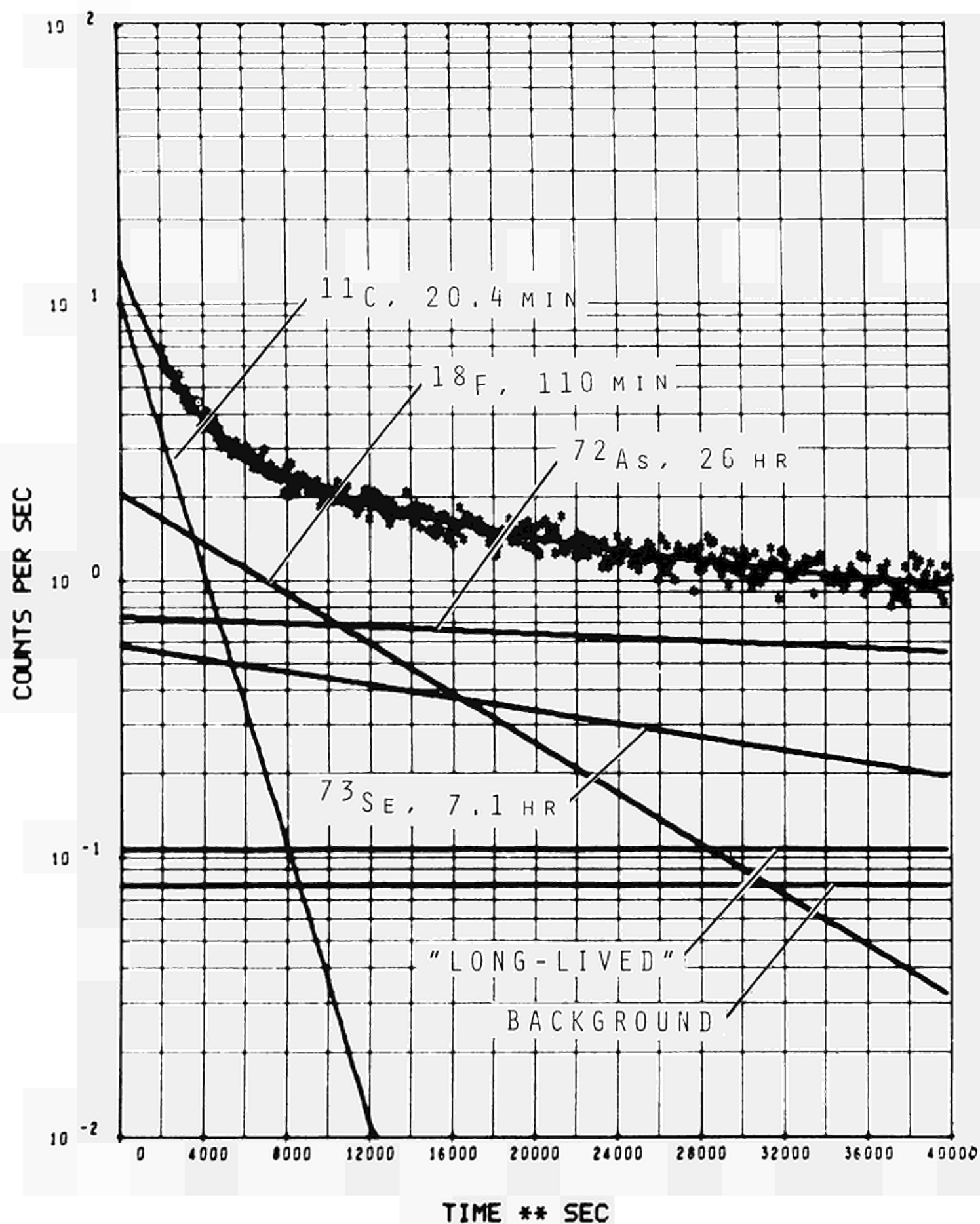
$^3\text{He}^{++}$  was chosen to minimize beam contamination. Energies from 6 to 12 MeV were used with 6.5 MeV being the most common because only a small amount of germanium activation was observed at that energy (see Fig. 3). Although the coulomb barrier for germanium is at 11 MeV, considerable germanium activation ( $^{73}\text{Se}$ ,  $^{72}\text{As}$ , and  $^{73}\text{As}$ ) is observed at 8 MeV (see Fig. 4).





**SAMPLE D-4 8/9/67 87 MIN 6.5 MEV**

Fig. 3. A decay curve from a germanium sample irradiated at 6.5 MeV in a nonchanneling direction.



SAMPLE D-8    8/31/67    8 MEV    HE3 ++    64.5 MIN    NONCHANNEL

Fig. 4. A decay curve from a germanium sample irradiated at 8 MeV in a nonchanneling direction.

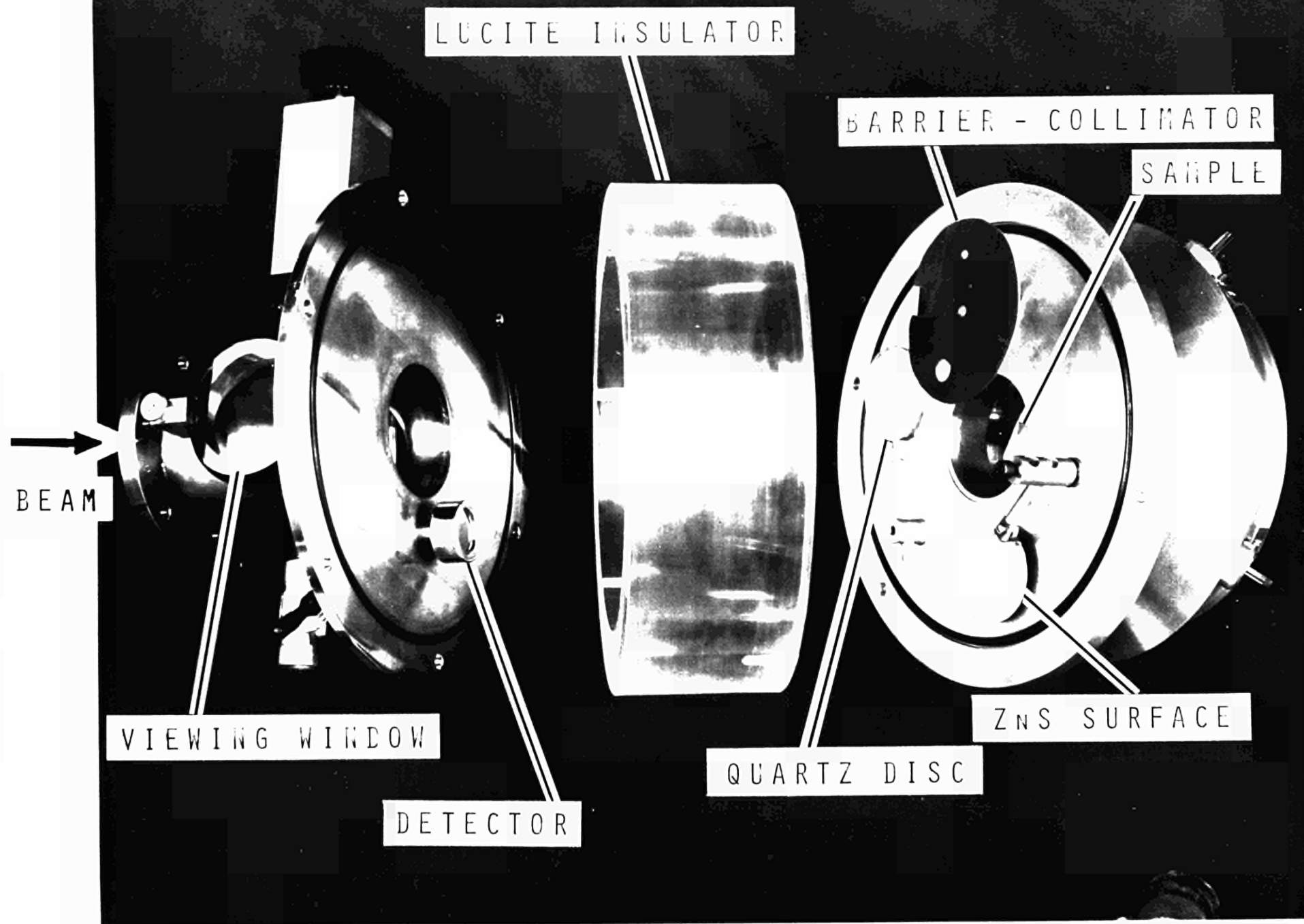
The target assembly is shown in Fig. 5 with the pertinent items identified. The beam and sample are aligned with the aid of a viewing window, a mirror, a ZnS surface, a quartz disc, and an electron barrier collimator. After this alignment, the assembly is darkened with black tape to prevent erroneous pulses in the  $3 \text{ cm}^2$  silicon surface barrier detector during back-scatter orientation. Beam divergence was limited to a maximum of about  $0.1^\circ$  by collimating apertures, and beam currents were limited to a maximum of  $0.4 \text{ } \mu\text{A}$ . The time history of charge collection was recorded during the irradiation.

#### Counting and Etching

A coincidence pair of  $3 \times 3 \text{ in.}$  NaI detectors separated by  $4.8 \text{ cm}$  was used for counting most of the samples. Coincidence pulses from the full-energy peaks of the  $0.51\text{-MeV}$  annihilation quanta were accumulated on a scaler for 100-sec intervals and read out on magnetic tape. The glass slide from a nuclear track plate was always placed on the sample to provide uniform counting geometry for positron annihilation, but autoradiographs were not always taken.

The sample was usually counted for ten minutes to establish the slope of the decay curve and the activity of the unetched sample. The sample was removed from the counting geometry and a piece of plastic tape was placed on each side of the irradiated area to preserve the unetched surface during the light etch. The etch procedure consisted of wiping with alcohol and immediate immersion in CP-4 for five seconds followed by a tap water quench and methyl alcohol rinse. Subsequent profiles with a diamond stylus indicated that this action removed about  $1.5 \text{ microns}$  from the sample surface. The sample was returned to the counting geometry and its decay curve measured for at least eight hours.

Fig. 5. The target assembly used for  $^3\text{He}$  channeling experiments.



Surface contamination could be estimated by comparing the amount of activity removed by the controlled etch with that anticipated for a uniformly distributed impurity. A further check was provided by the slopes of the decay curve before and after the etch. Since the reaction cross-section curves for oxygen and carbon are quite similar,<sup>(5-7)</sup> no change in the slope of the decay curve would be observed after a light etch, provided the oxygen and carbon had the same distribution and germanium activation was minimal. If one element was on the surface, there would be a marked difference in the slope of the decay curve before and after the etch. The results of these experiments indicated no serious surface contamination.

#### Autoradiographs

Autoradiographs were taken to investigate beam uniformity, the effects of etches, and impurity distributions. Figure 6 shows an autoradiograph used for investigating etching procedures. The beam was focused into a line, and the sample was irradiated. The irradiated area was then covered with plastic tape, and alternate strips of tape were removed between successive etches. The tape preserved the original surface and provided a measure of the beam intensity on each side of the etched regions. A similar technique can be used to measure the impurity concentration gradients across a germanium ingot. The beam is focused into a small spot which is swept repetitively across the sample with a "sawtooth" voltage applied to deflector plates. The correlation of the unfolded decay curve with the time sequence of autoradiographs is used to identify the particular isotopes that cause the emulsion exposure in each autoradiograph. The isotope concentration is determined by densitometry measurements.



### Data Analysis

The detector system was calibrated with a  $^{22}\text{Na}$  source. The complex decay curve was unfolded by a least squares method on a computer. The reactions and half-lives considered were:

$^{16}\text{O}(^3\text{He},\text{p})^{19}\text{F}$	110 min
$^{12}\text{C}(^3\text{He},^4\text{He})^{11}\text{C}$	20.4 min
$^{70}\text{Ge}(^3\text{He},\gamma)^{73}\text{Se}$	44 min and 7.1 hr
$^{70}\text{Ge}(^3\text{He},\text{p})^{72}\text{As}$	26 hr
background and long-lived isotopes ( $^{73}\text{As}$ )	infinity

Typical fits are shown in Figs. 3 and 4. The intercepts of the various components at the end of irradiation were used to determine the concentrations by equations:

$$C = \frac{N}{N_{\text{Ge}}} \cdot \frac{A}{A_{\text{Ge}}}$$

and

$$N = \left( \frac{A^\circ}{\epsilon} \right) \frac{1}{\left( \frac{Q}{qt} \right) R \bar{\sigma} (1 - e^{-\lambda\tau})}$$

where

- C = concentration
- N = number of impurity atoms per unit volume
- $N_{\text{Ge}}$  = atomic density of germanium
- $A_{\text{Ge}}$  = atomic mass of germanium
- A = atomic mass impurity whose concentration is being measured
- $A^\circ$  = observed activity
- $\epsilon$  = efficiency of counting system
- Q = total charge used in irradiation
- $\tau$  = total irradiation time
- q = charge of bombarding ion
- R = range of bombarding ion in the germanium crystal
- $\lambda$  = decay constant for radioactive nuclide formed in the reaction used for analysis
- $\bar{\sigma}$  = average cross sections for the energy used.

The average cross section is defined by

$$\bar{\sigma} = \frac{\int_E^0 \sigma(E) \frac{dx}{dE} dE}{\int_E^0 \frac{dx}{dE} dE},$$

and the approximation

$$\bar{\sigma} \approx \frac{\int_E^0 \sigma(E) E dE}{\int_E^0 E dE}$$

is used in the computations.

## RESULTS

Since the amount of carbon and oxygen in germanium is of interest to detector manufacturers, we will present some of our findings in Table I. We believe the results from experiments in which a shim was used to tilt the samples are valid measurements of the oxygen and carbon concentrations, but until more work is done on impurity activation as a function of beam angle and the possible interference reactions, their accuracy cannot be assured. Attention is called to the fact that the values obtained for oxygen ( $\approx 15$  ppm) are about ten thousand times higher than the  $2 \times 10^{-3}$  ppm ( $10^{14}$  atoms per  $\text{cm}^3$ ) reported by Fox<sup>(8)</sup> for germanium of similar driftability. It should also be noted that a sample of "D" ingot was analyzed by carrier gas fusion, and a value of 20 ppm was obtained. This suggests that the location of oxygen may be as important as its overall concentration, and there may be a large source of oxygen that does not affect the drifting quality of the crystal. If this is true, then there is more reason to investigate the channeling effect in germanium crystal activation analysis.



TABLE I  
RESULTS OF  $^3\text{He}$  ACTIVATION ANALYSIS ON GERMANIUM

<u>Sample</u>	<u>Date</u>	<u>Energy*</u> (MeV)	<u>Total Charge</u> (coulomb)	<u>Irradiation Time</u> (Minutes)	<u>Carbon†</u> Concentration (ppm)	<u>Oxygen†</u> Concentration (ppm)	<u>Ratio</u> C/O
B-3	8/4/67	7.0	$5.42 \times 10^{-4}$	50.0	85	21.0	4.0
D-4	8/9/67	6.5	$2.26 \times 10^{-3}$	87.0	74	19.0	3.9
J-1	8/15/67	6.5	$1.49 \times 10^{-3}$	90.0	70	12.0	5.8
T-7-B	8/15/67	6.5	$1.42 \times 10^{-3}$	90.0	63	13.0	4.8
4-S	8/15/67	6.5	$1.39 \times 10^{-3}$	90.0	53	12.0	4.4
NBS-53	8/17/67	6.5	$1.51 \times 10^{-3}$	90.5	40	0.97	41.0
NBS-39-1	8/17/67	6.5	$1.93 \times 10^{-3}$	122.0	55	0.50	100.0
D-8	8/31/67	8.0	$1.01 \times 10^{-4}$	64.5	36	14.0	2.6
††D-11	8/31/67	8.0	$1.56 \times 10^{-4}$	60.8	80	13.0	6.3

\*All samples were etched to depth of  $0.55 \text{ mg/cm}^2$ , reducing the actual energy at the final surface by 0.15 to 0.20 MeV, depending on initial energy.

†The estimated uncertainty in the absolute concentrations is  $\approx \pm 50\%$ , but the relative uncertainty is about  $\pm 10\%$ .

††Irradiated in channeling direction but computations ignore this fact.

We will now discuss the back-scatter experiments. Since accelerator time was at a premium and anomalous back-scattering results were not anticipated, the channeling direction was assumed to be that direction for which the count rate was a minimum. If the sample was to be irradiated along the channeling direction, no settings were changed after alignment on the goniometer, but if the sample was to be irradiated in a non-channeling direction, one of the coordinates was tilted about  $5^\circ$ . The beam was then changed to  $^3\text{He}^{++}$  at the required energy, and the current increased so any induced activity during orientation would be small compared to the activity of interest.

Figure 7 shows a pulse height distribution from the back-scatter detector in a nonchanneling orientation and in a channeling orientation. Channel 60 corresponds to 4 MeV  $^3\text{He}^+$  ions which underwent Rutherford scattering on the surface of the sample and gave up their total energy to the back-scatter detector. Lower channels correspond to more complicated interactions in which part of the energy was lost by normal ionization processes before and after Rutherford back-scattering. A typical back-scatter versus angle curve is shown in Fig. 8 in which the discriminator was set at about channel 53 of Fig. 7. Gibson has obtained curves similar to Fig. 8 with 11 MeV protons on silicon.<sup>(9)</sup>

The decay curve from a sample irradiated in a known channeling direction is shown in Fig. 9. The energy of 8 MeV was chosen to show the decrease in germanium activation as compared to a similar sample irradiated in a nonchanneling direction (see Fig. 3). For channeling ions, matrix activation should be confined to the first few atom layers unless radiation damage alters the crystal structure. Nelson and Mazey have shown<sup>(2)</sup> that radiation damage in silicon is reduced along channeling directions. Therefore, the degree of matrix activation at 8 MeV should be a good measure of the degree of channeling that was obtained in a given irradiation.

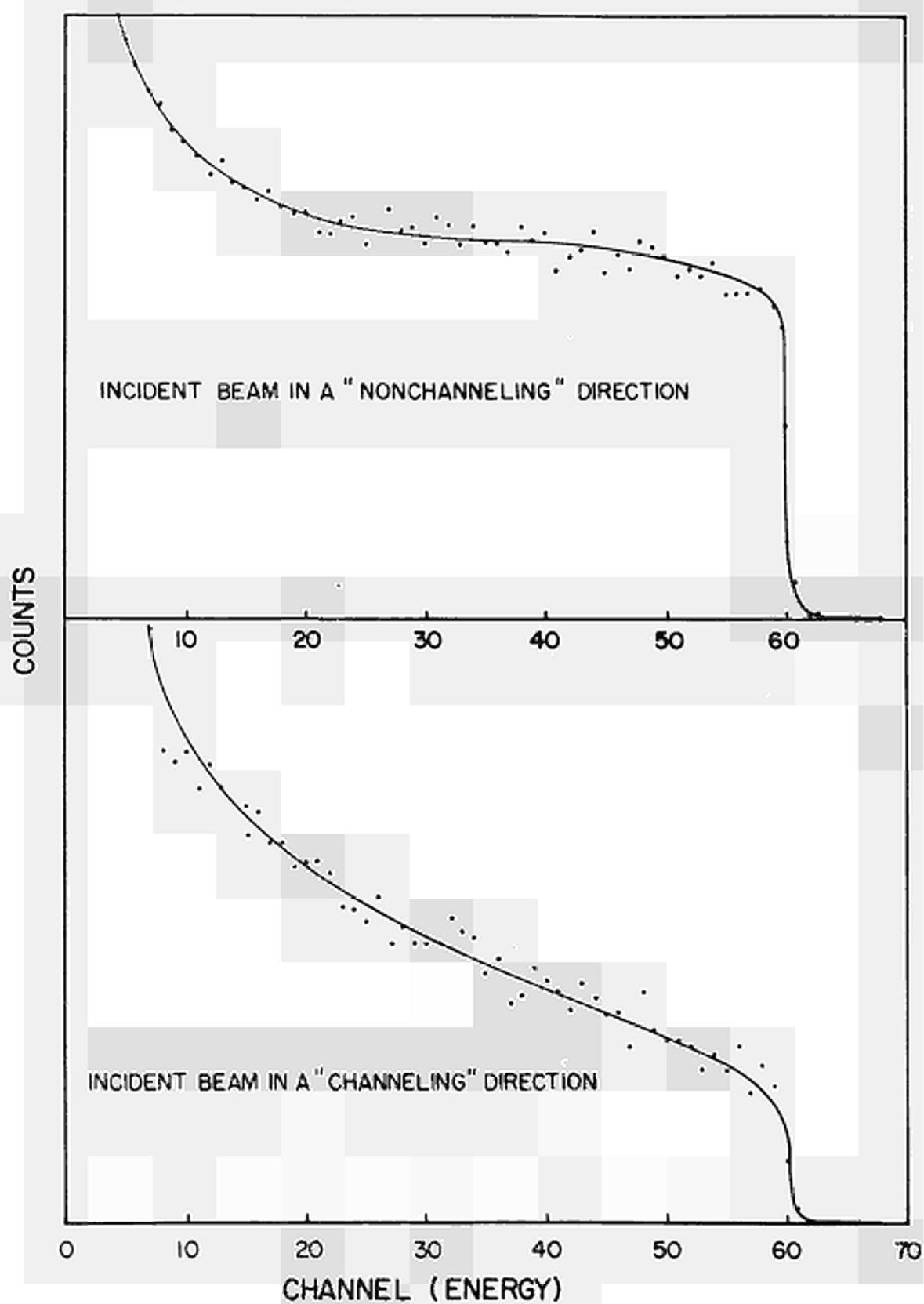
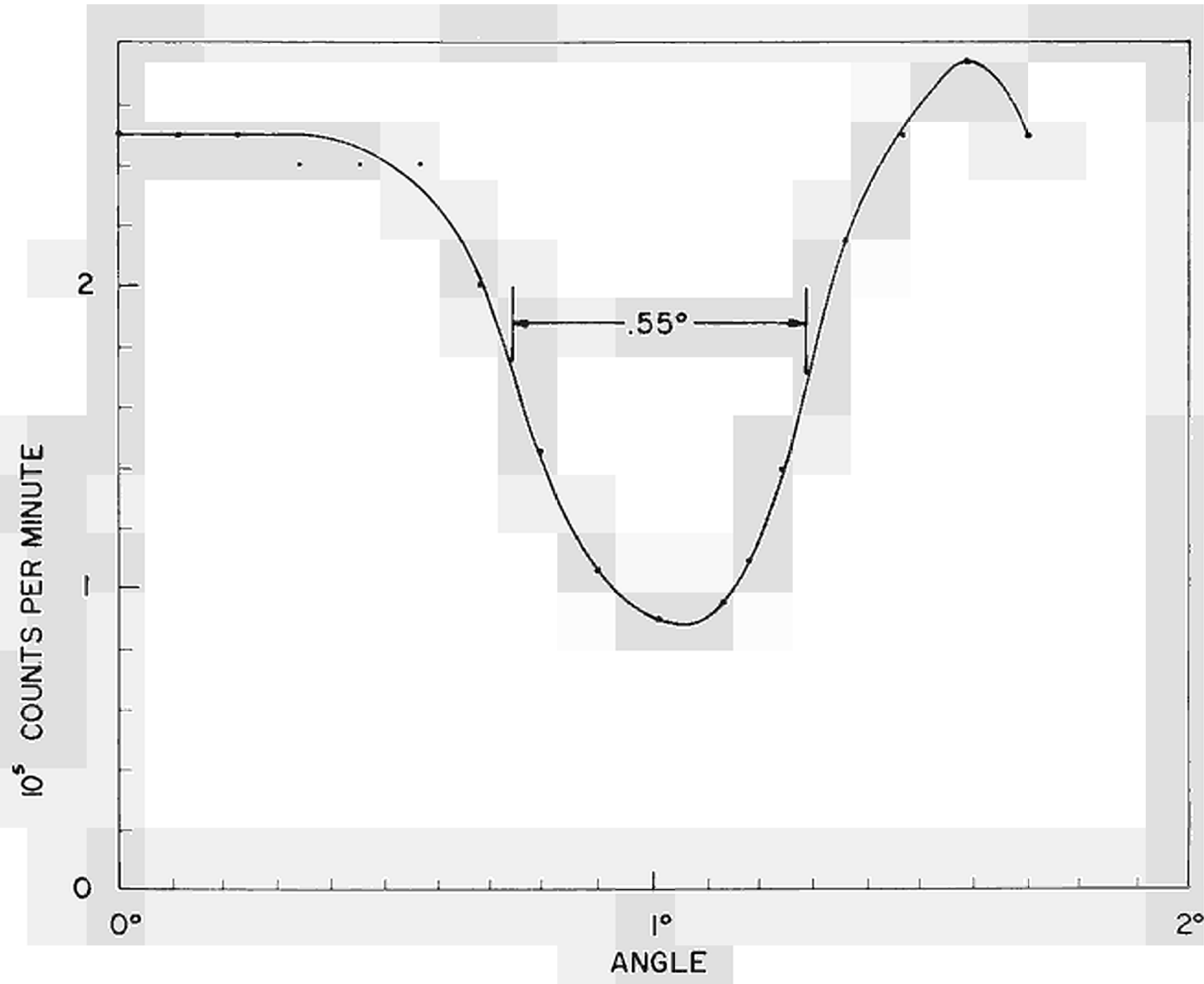
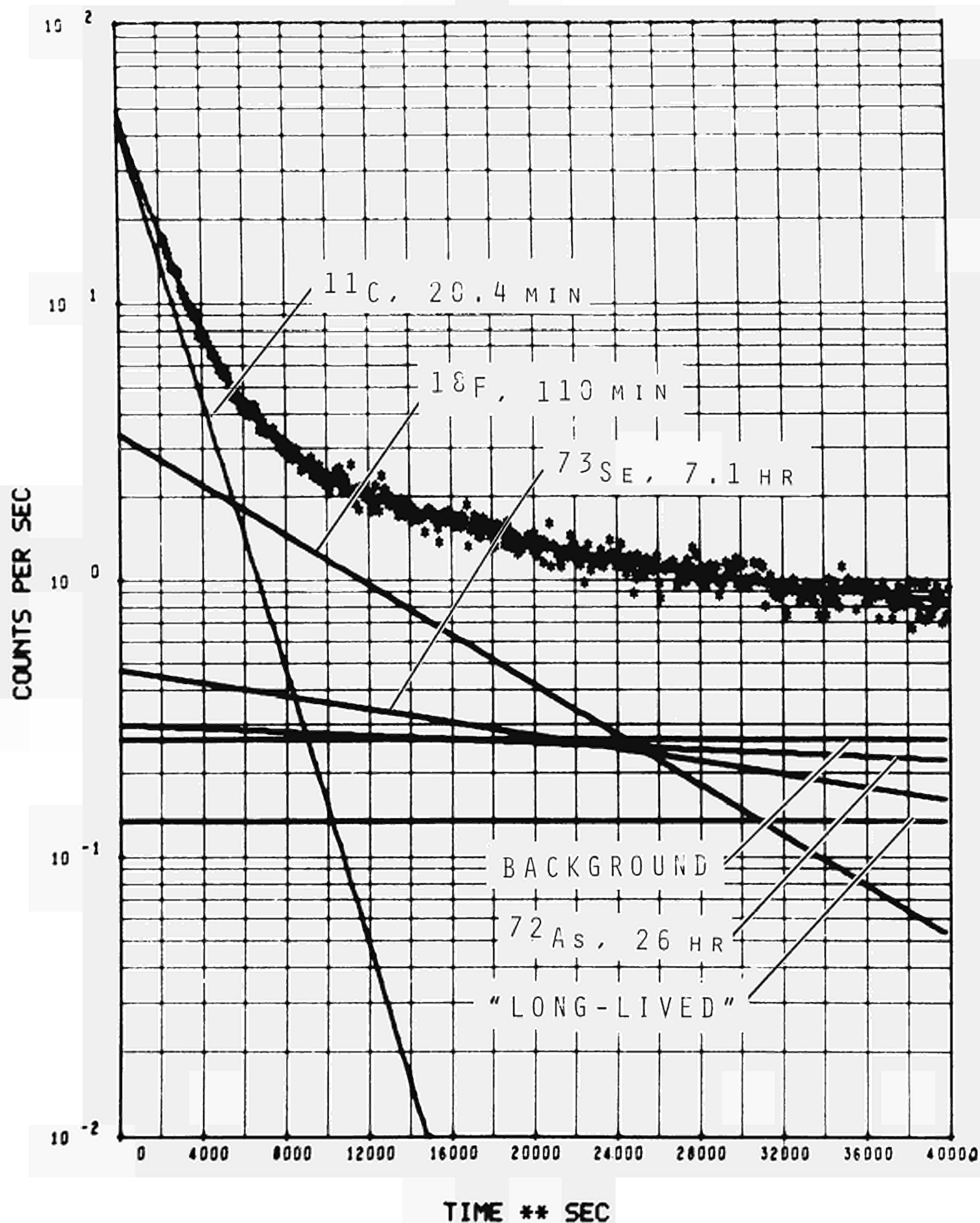


Fig. 7. Two pulse height distributions from the back-scatter detector.

Fig. 8. A curve showing the number of back-scattered  ${}^3\text{He}$  particles versus the goniometer lower arc tilt angle.





SAMPLE D-11 8/31/67 8 MEV HE3 ++ 60 MIN CHANNELING

Fig. 9. A decay curve from a germanium sample irradiated at 8 MeV in a channeling direction.

Since the carrier gas fusion results for oxygen confirm our results on one sample, we believe the oxygen determinations are reliable. The carbon results are not substantiated at this time. Measurements for carbon by combustion in oxygen place an upper limit of 10 ppm which is considerably lower than our values of about 36 ppm. We do not believe the interference reactions<sup>(6)</sup> from lithium or boron to be present but have not proven this to be the case. We have shown that the  $^{16}\text{O}(^3\text{He}, ^2\text{He})^{11}\text{C}$  reaction will not occur at 6 MeV. In any case, the difference in  $^{11}\text{C}$  and  $^{18}\text{F}$  ratios of Table I would preclude this reaction as a principal source of  $^{11}\text{C}$  activity.

#### SUMMARY

Our experiments indicate that there is a channeling effect in activation analysis with  $^3\text{He}$  ions on single-crystal germanium. Much more work needs to be done in correlating reaction rates and crystal orientation. The concentrations of oxygen have been substantiated and are much greater than anticipated. The concentrations of carbon have not been substantiated, and interference reactions could be the source of the differences. Surface contamination was investigated and does not appear to be serious, but all samples were etched after irradiation as a precaution. Autoradiography was very useful in investigating surface contamination and the intensity distribution of the bombarding beam.

#### ACKNOWLEDGMENTS

All of the experiments reported here were carried out in a six-week time interval and were made possible through the efforts of many people not included as authors. It would be difficult to list them all, but we wish to thank the members of the Los Alamos Van de Graaff operating crew, of the analytical chemistry group, of the shops department, and of the reactor technology division for their assistance in the design and manufacture of the equipment and in obtaining the results. In particular, we thank Dr. Allan Sattler for his suggestions on the channeling experiments and for providing us with a preprint of Ref. 1. We are also grateful to Mr. James Swansen for assistance in the experiment.

#### REFERENCES

1. Allan R. Sattler and C. Dearnaley, "Channeling in Diamond-Type and Zinc-Blende Lattices: Comparative Effects in Channeling of Protons and Deuterons in Ge, GaAs, and Si," to be published in Phys. Rev. September 10, 1967.
2. R. S. Nelson and D. J. Mazey, "The Influence of Channeling on Radiation Damage Produced in Silicon During Ion Bombardment," AERE-R5394.
3. J. Linhard, Mat. Fys. Medd. Dan Vid. Selsk **34**, No. 14 (1965).
4. Dale M. Holm, Wm. Mort Sanders, William L. Briscoe, and Jack L. Parker, "Measurement of the Surface Distribution of Carbon and Oxygen by  $^3\text{He}$  Activation and Autoradiography," to be published in the Proceedings of the Second International Symposium on Nucleonics in Aerospace, July 1967.
5. S. Gorodetzky, A. Pape, A. Chevallier, J. C. Sens, and R. Armbruster, "Low Energy  $^3\text{He}$  Activation Analysis for Carbon and Oxygen," to be published.
6. S. S. Markowitz and J. D. Mahony, " $^3\text{He}$  Activation Analysis for Carbon by  $\text{C}^{12}(\text{}^3\text{He}, \text{}^4\text{He})\text{C}^{11}$  Reaction," Radiochemical Methods of Analysis **1**, 419, International Atomic Energy Agency (1965).
7. S. S. Markowitz and J. D. Mahony, "Activation Analysis for Oxygen and Other Elements by Helium-3-Induced Nuclear Reactions," Anal. Chem. **34**, 329 (1962).
8. R. J. Fox, "Lithium Drift Rates and Oxygen Contamination in Germanium," Tenth Scintillation and Semiconductor Counter Symposium, 367 (June 1966).
9. W. M. Gibson, "The Role of Particle Channeling in Detector Systems," Tenth Scintillation and Semiconductor Counter Symposium, 167 (June 1966).

D I S C U S S I O N

Mr. RICCI

Could you elaborate on the possibility of taking advantage of the channeling effect for analytical purposes ? I am aware of the problems it creates in charged-particle-activation-analysis.

Mr. HOLM

Atoms in the lattice sites will be shielded when irradiation is along a channeling direction, while interstitial atoms will be preferentially activated. In non-channeling directions no effects of this type are observed.

Mr. GIRARDI

Have you a rough idea on the relative proportion of oxygen in the lattice and interstitial positions ?

Mr. HOLM

Not yet.

Mr. GIRARDI

Have you in program to correlate the amount and position of the oxygen impurities and the drift behaviour of lithium in semiconductor detectors ?

Mr. HOLM

At present, we believe the amount of oxygen is not as important as its location. We have not progress far enough to be sure of the potential use of channeling in activation analysis. The method is too new.



SUR L'ETUDE DES POSSIBILITES DE DOSAGE DE L'OXYGENE DANS LE ZIRCONIUM, LE  
MOLYBDENE, LE HAFNIUM ET LE TUNGSTENE PAR IRRADIATION DANS LES PARTICULES  
HELIUMS 3 ET 4

---

p a r

G. REVEL et Ph. ALBERT - C.E.C.M.-VITRY/SEINE du C.N.R.S.  
FRANCE

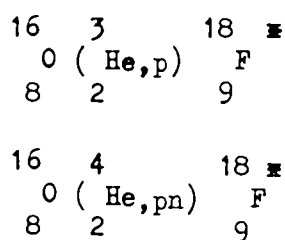
---

RESUME

Après irradiation dans un faisceau d'hélium 3 d'énergie inférieure à 11 MeV, l'oxygène peut être dosé sans séparation chimique dans le zirconium, le molybdène, le hafnium et le tungstène. Les limites de sensibilité expérimentalement obtenues ( $0,01 \cdot 10^{-6}$  dans le cas du zirconium) sont actuellement satisfaisantes pour l'étude de ces métaux. Pour les conditions expérimentales choisies aucune autre impureté ne peut fausser les teneurs trouvées. Ces teneurs sont en bon accord avec celles obtenues par d'autres méthodes d'analyse ou de contrôle. Le dosage du carbone peut être envisagé parallèlement à celui de l'oxygène. Il est cependant nécessaire de préciser l'influence sur ce dosage de certains éléments légers qui peuvent être présents à l'état de traces dans le métal analysé. Les teneurs apparentes trouvées permettent déjà de fixer la limite supérieure de la concentration en carbone. Pour les échantillons les plus purs cette limite est de l'ordre de quelques parties par million.

Enfin, les possibilités de dosage de l'oxygène dans le zirconium par irradiation dans les particules  $\alpha$  sont étudiées. La précision et la limite de la méthode sont également discutées.

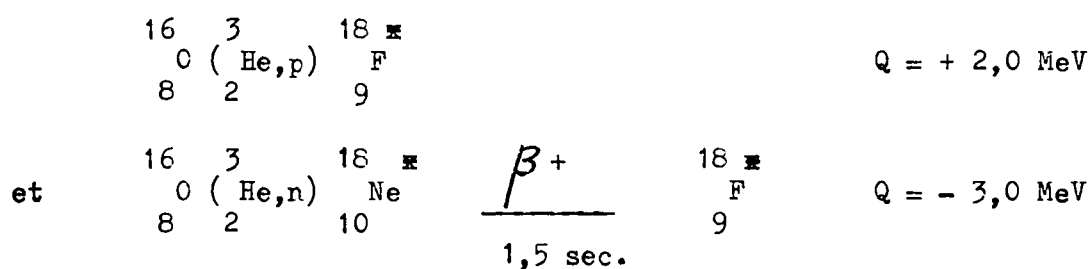
L'oxygène est l'une des impuretés dominantes des métaux réfractaires (zirconium, molybdène, hafnium, tungstène ..... ) et son influence sur les propriétés physiques de ces métaux fait l'objet de nombreuses études. Aussi le dosage de cette impureté revêt un intérêt tout particulier pour les métallurgistes. Les progrès récents, réalisés dans la purification des métaux, nécessitent l'emploi de méthodes d'analyse de plus en plus sensibles. Parmi ces méthodes, l'analyse par activation permet non seulement d'obtenir la sensibilité nécessaire mais encore d'éliminer avant le dosage la pellicule d'oxyde dont la présence est toujours possible à la surface du métal. Cependant, pour que le décapage et éventuellement les séparations chimiques, puissent être réalisés dans de bonnes conditions, il est nécessaire que le dosage se fasse sur un radioisotope de période suffisamment longue. Compte tenu des possibilités d'irradiation dont nous disposons, nous avons choisi les réactions nucléaires suivantes :



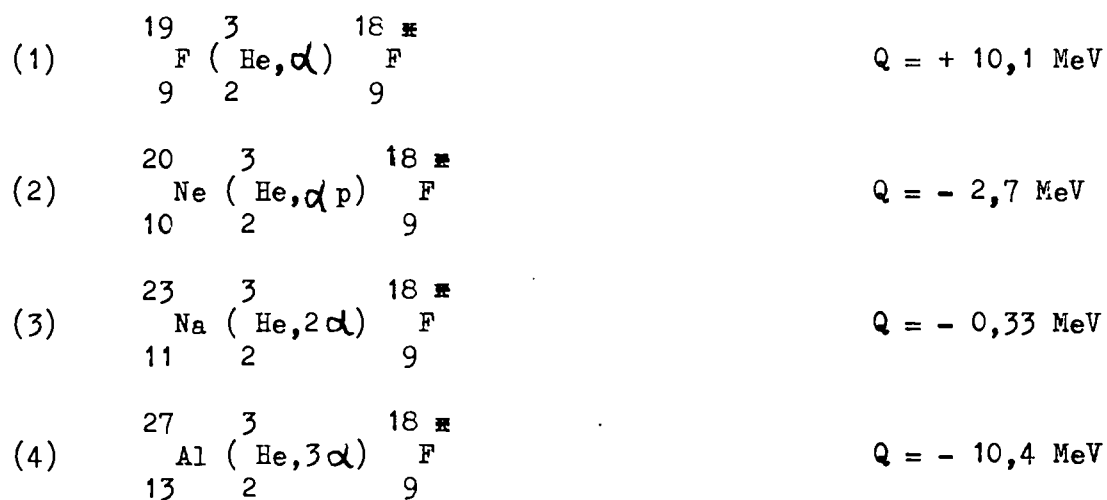
Ces réactions se font toutes les deux sur l'oxygène 16 qui est l'isotope le plus abondant de l'oxygène naturel (99,6 %). Elles conduisent au fluor 18 qui a une période voisine de 110 minutes et émet un rayonnement  $\beta^+$ , ce qui permet de bénéficier de la sensibilité et de la sélectivité de la méthode de comptage en coïncidence.

# I - DOSAGE DE L'OXYGENE PAR IRRADIATION DANS LES HELIONS 3

S.S. MARKOWITZ et J.D. MAHONY ont montré qu'il est possible d'effectuer un certain nombre de dosages, dont celui de l'oxygène, par irradiation dans un faisceau d'hélions 3 accélérés à une énergie convenable (1). La probabilité d'obtenir les réactions nucléaires :



est maximale pour les hélions 3 de 7,5 MeV. Cependant, le fluor 18 peut également être produit à basse énergie à partir d'autres éléments :



La présence de fluor, de néon, de sodium ou d'aluminium dans le métal à analyser peut donc théoriquement perturber le dosage de l'oxygène. MAHONY a montré que pour une énergie de 10 MeV, l'activité spécifique du fluor 18 obtenue à partir de l'oxygène est 16 fois plus forte que celle obtenue à partir du fluor (1). En outre, pour le zirconium par exemple, les teneurs en fluor ( $< 1 \cdot 10^{-6}$ ) sont nettement plus faibles que celles en oxygène. Le néon et le sodium n'existent qu'à l'état de trace dans les métaux réfractaires étudiés ( $0,05 \cdot 10^{-6} < 0,001 \cdot 10^{-6}$  pour le sodium dans le zirconium). Enfin, le seuil de la réaction (4) est à 11,6 MeV et les risques d'interférence sont nuls aux énergies utilisées.

Pour des échantillons d'aluminium très purs, madame DEYRIS a trouvé, après irradiation dans les hélions 3, des teneurs apparentes en oxygène de l'ordre de quelques  $10^{-7}$  (2). Même en admettant que cette teneur apparente est uniquement due à l'aluminium, la participation de  $1 \cdot 10^{-6}$  d'aluminium impureté à la teneur trouvée dans nos échantillons serait de quelques  $10^{-13}$  ce qui est négligeable.

Après irradiation d'échantillons de zirconium dans les hélions 3 à des énergies comprises entre 16,6 et 30,1 MeV une importante radioactivité a été décelée (3). Un certain nombre de radioisotopes ont pu être identifiés ( $^{88}\text{Zr}^\#$  ;  $^{90}\text{Nb}^\#$  ;  $^{92}\text{Nb}^\#$  ;  $^{95}\text{Zr}^\#$  .....). Certains de ces radioisotopes étant émetteurs  $\beta^+$  leur présence nécessiterait la séparation chimique du  $^{18}\text{F}^\#$  avant les comptages. Ces réactions nucléaires ne peuvent se produire que si les hélions 3 ont une énergie supérieure à la barrière de potentiel (13 MeV environ pour les différents isotopes stables du zirconium). Pour des énergies inférieures, seules quelques particules peuvent pénétrer dans le noyau par "effet tunnel". Nous avons vérifié expérimentalement, que pour des énergies inférieures à 11 MeV aucune réaction nucléaire sur le métal lui-même crée une radioactivité assez forte pour empêcher le dosage non destructif de l'oxygène dans le zirconium, le molybdène, le hafnium et le tungstène. Après ces essais préliminaires, nous avons choisi les conditions

opératoires suivantes (4). Trois feuilles de mica très mince (5 à 8  $\mu$ ) servant d'étalon sont placées devant une plaquette du métal à analyser. Cette plaquette est suffisamment épaisse pour absorber complètement le faisceau d'hélions  $^3\text{He}$ . Seule la dernière feuille est conservée comme étalon pour éviter l'erreur due aux pertes par recul des noyaux radioactifs. Après irradiation on élimine par décapage au moins 20  $\mu$  de métal par face. La décroissance de la radioactivité est suivie par comptage des  $\gamma$  émis en coïncidence par annihilation des  $\beta^+$ . L'énergie du faisceau des hélions  $^3\text{He}$  incidents est de 14,7 MeV. Compte tenu de l'épaisseur des micas et de la couche de métal décapé, le métal effectivement analysé est irradié à une énergie généralement inférieure à 11 MeV. Nous avons utilisé la méthode de calcul faisant appel à la notion "d'épaisseur équivalente" (5). Les courbes d'activation de l'oxygène dans les métaux analysés ont été déduites de la courbe de variation de la section efficace en fonction de l'énergie proposée par S.S. MARKOWITZ et J.D. MAHONY (1) et des valeurs de la pénétration des hélions  $^3\text{He}$  dans ces métaux en fonction de l'énergie calculée par WILLIAMSON et BOUJOT (6).

Les résultats d'un certain nombre de dosages sont rassemblés dans le tableau I. La forte teneur trouvée pour le zirconium purifié par le procédé Kroll est en accord avec les résultats obtenus par bromuration réductrice (teneur évaluée à  $360 \pm 50 \cdot 10^{-6}$ ). Les échantillons purifiés par le procédé Van Arkel sont en général beaucoup plus purs en oxygène. Les teneurs trouvées sont compatibles avec les résultats des mesures de résistivité électrique et de dureté qui permettent un classement par ordre de pureté relative (7). Enfin, les dosages faits à la tête et au milieu d'un barreau traité par zone fondue, montrent que cette méthode de purification provoque la migration en tête de l'oxygène qui se comporte comme une impureté inverse. Pour les conditions expérimentales choisies, la limite de détection de l'oxygène dans le zirconium est de  $0,01 \cdot 10^{-6}$ . Cette sensibilité est

largement suffisante pour nos problèmes actuels. Une limite de détection meilleure pourrait être obtenue en améliorant les conditions de comptage. L'augmentation du temps d'irradiation et surtout de l'intensité du faisceau de particules (qui n'était que de  $2,5 \mu\text{a}$ ) pourrait également être envisagée. Cependant, il existe un risque certain d'oxyder les échantillons au cours de l'irradiation. Quand l'oxydation a eu lieu accidentellement, nous avons constaté que les dosages, même après un décapage énergétique, donnaient des résultats par excès. L'augmentation de la sensibilité est donc également tributaire des conditions d'irradiation; (faisceau homogène sur la surface irradiée qui doit être aussi grande que possible, cible refroidie énergiquement, vide poussé dans la partie irradiation).

Les courbes de décroissance de la radioactivité de la figure 1 mettent en évidence une période de 20 minutes environ sur le pic à 511 KeV. Cette radioactivité peut être attribuée au  $^{11}\text{C}$  produit par la réaction nucléaire :



Aussi pour un certain nombre d'échantillons nous avons pu estimer la teneur apparente en carbone. Les courbes d'activation du carbone dans les métaux analysés ont été établies selon le même principe que celles de l'oxygène. L'étalonnage a été fait à partir de l'activité à  $t_0$  de l'oxygène en tenant compte des périodes de décroissance du carbone et de l'oxygène.

Après irradiation dans un faisceau d'hélions  $^3\text{He}$  un certain nombre d'éléments légers peuvent également produire du carbone  $^{11}\text{C}$  :



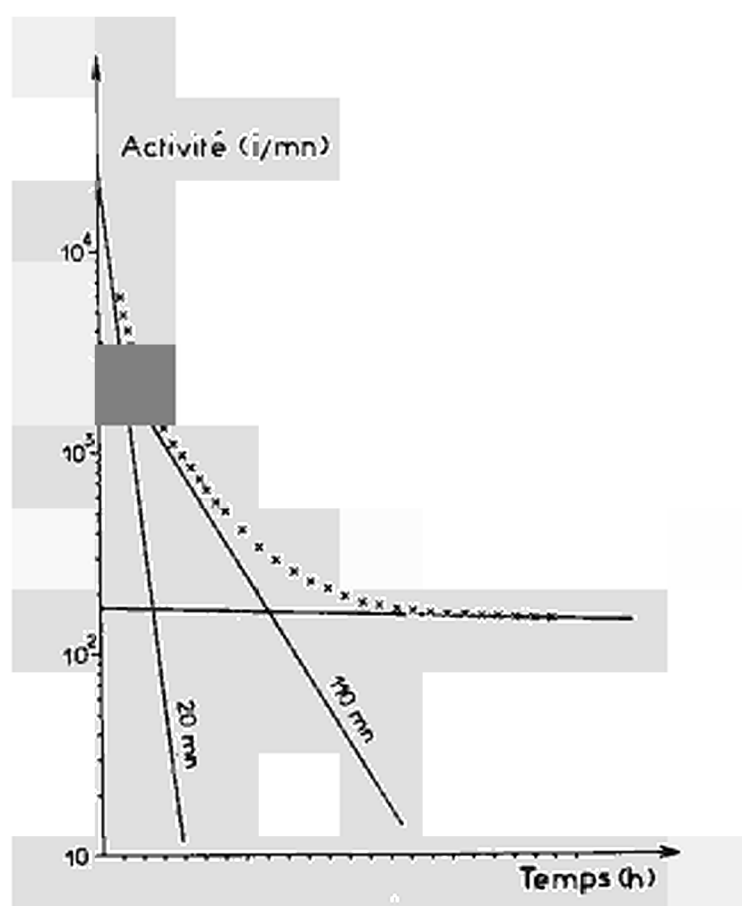
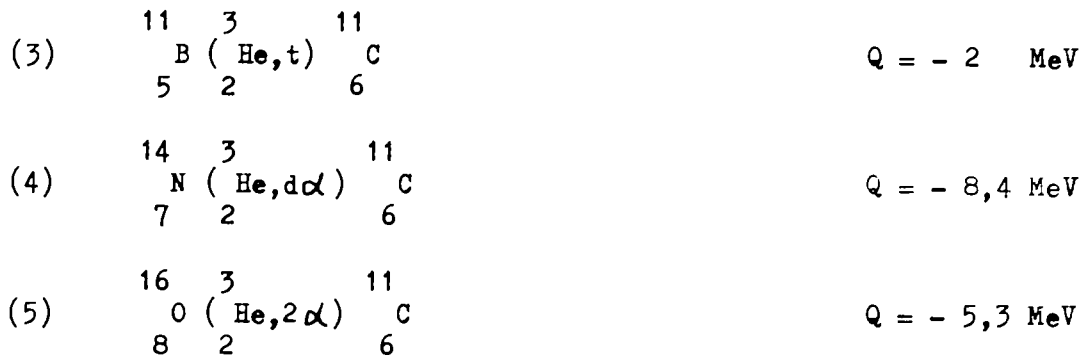


Figure 1 - Courbe de décroissance de la radioactivité  $\beta^+$  émise par un échantillon de zirconium irradié dans un faisceau d'hélions  $\beta$  à une énergie de 11 MeV.



Nous ne connaissons pas actuellement les teneurs en beryllium de nos échantillons. Si ces teneurs sont élevées il y a un risque d'interférence certain dans le dosage du carbone par irradiation dans les hélions 3. Les teneurs en bore sont en général faibles, dans le zirconium tout au moins ( $0,05 \cdot 10^{-6}$ ). Par contre, les teneurs en azote de nos métaux ne sont pas négligeables. Par exemple, nous avons pour le zirconium des teneurs de l'ordre de  $6 \cdot 10^{-6}$  pour le métal de zone fondue, de  $15 \cdot 10^{-6}$  pour le Van Arkel et de  $20 \cdot 10^{-6}$  pour le Kroll. Cependant, la section efficace de la réaction (4) sur l'azote doit être nettement plus faible que celle de la réaction sur le carbone. En ce qui concerne l'oxygène, les résultats du tableau I semblent indiquer qu'il n'y a pas de corrélation entre les teneurs en carbone et en oxygène d'un même échantillon. Pour une énergie de 11 MeV la réaction (5) interviendrait donc peu dans la formation de carbone 11.

Compte tenu de ces réserves les teneurs apparentes trouvées représentent, actuellement, les limites supérieures de la concentration en carbone de nos échantillons. Ces limites sont de l'ordre de quelques parties par million pour les échantillons les plus purs.

Au cours d'une même irradiation dans un faisceau d'hélions 3 on peut donc envisager de doser simultanément et sans destruction de l'éprouvette l'oxygène et le carbone. Ces deux impuretés ayant des mécanismes d'élimination étroitement liés au cours des recuits et des actions importantes sur les propriétés physiques



TABLEAU I

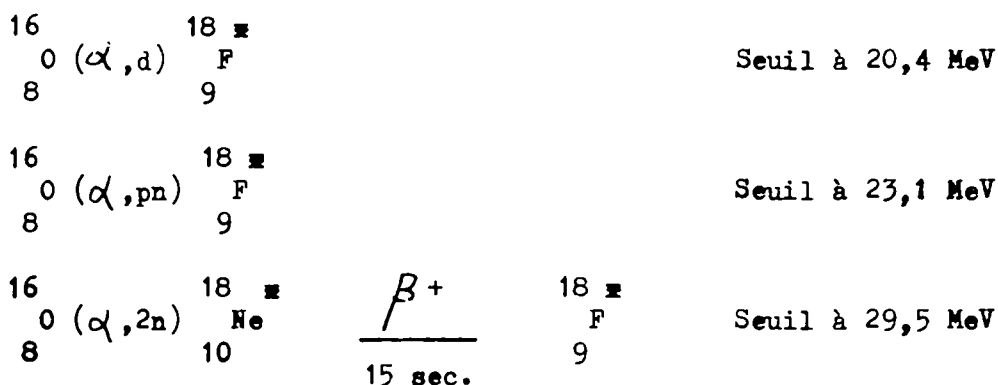
Teneur en oxygène et en carbone trouvées après 5 minutes d'irradiation dans un faisceau d'hélions 3 de 14,7 MeV - 2,5  $\mu$ A

Métal analysé	Energie en MeV à la surface de l'échantillon après décapage	Dosage de l'oxygène		Teneur apparente en carbone	
		Epaisseur équivalente en microns	Teneur en 10 <sup>-6</sup> en poids	Epaisseur équivalente en microns	Teneur 10 <sup>-6</sup> en poids
<u>ZIRCONIUM</u>					
Kroll	9,2	67,5	320		
Van { A	10,6	80,5	25	49,5	18
{ B	10	71	19	44	20
{ C 1	10,4	80,5	5	49,5	15
Arkel { 2	10,6	83	3 à 5		
{ D	11,2	89	4,5	56	2
Zone { Tête	10,9	85,3	23	53	5
Fondu { milieu { 1	10,6	83	4,75		
{ 2	11,2	89	4	56	3
{ 3	10,7	81	5		
<u>Molybdène fondu</u> sous vide					
	11,0	53	0,5	30	500
<u>Hafnium</u> Van Arkel					
	8	31	8,4	10	8
<u>Tungstène fritté</u>					
	10,5	37	60	22	3

de ces métaux, on conçoit l'intérêt que présentent de telles possibilités de dosage pour les métallurgistes. Pour le carbone, il faudra, toutefois, préciser l'interférence éventuelle de certains éléments légers, notamment du beryllium.

## II - DOSAGE DE L'OXYGENE PAR IRRADIATION DANS LES HELIONS 4

K. SAITO et ses collaborateurs (8) ont dosé l'oxygène dans le silicium en utilisant les réactions nucléaires suivantes :



Comme pour les hélions 3 un certain nombre d'éléments légers peuvent également donner après irradiation dans les hélions 4 du fluor 18, nous avons par exemple :



L'aluminium peut également donner plusieurs réactions parasites dont les seuils sont compris entre 21,5 MeV et 41,9 MeV (2).

L'énergie des particules  $\alpha$  utilisées pour le dosage de l'oxygène étant supérieure aux seuils de ces réactions, les résultats des dosages risquent d'être faussés par ces éléments s'ils existent à des concentrations non négli-

geables dans les métaux analysés, ce qui est le cas de l'aluminium par exemple dans le zirconium. Aussi nous avons réservé cette technique de dosage aux zirconiums pour lesquels la teneur en oxygène était prépondérante. De plus, après irradiation dans les hélions 4, les métaux eux-mêmes sont activés et produisent des radioisotopes de forte radioactivité. Pour le zirconium, par exemple, nous avons pu mettre en évidence plusieurs radioisotopes dont le  $^{93}\text{Mo}$  qui rendent indispensable la séparation chimique du  $^{18}\text{F}$  après irradiation. Cette séparation a été faite en distillant le fluor sous forme d'acide fluosilicique avec entraînement à la vapeur d'eau. Les techniques d'irradiation et de calcul sont les mêmes que pour les hélions 3. La courbe d'activation de l'oxygène dans le zirconium a été déduite de la courbe de variation de la section efficace en fonction de l'énergie établie par DEBRUN et BARRANDON (9) et des valeurs de la pénétration des hélions 4 dans le zirconium en fonction de leur énergie (6).

Les échantillons ont été irradiés durant 1 à 4 minutes dans un faisceau d'hélium 4 de 56 MeV à  $3 \mu\text{a}$  produit par un synchrocyclotron à énergie fixe. Compte tenu des nombreuses réactions incidentes possibles il serait préférable pour ces dosages de disposer d'hélions 4 d'énergie plus faible : 40 MeV par exemple.

Les résultats de nos essais sont rassemblés dans le tableau II. Les teneurs trouvées pour le zirconium purifié par le procédé Kroll sont en bon accord avec celles obtenues par les autres méthodes d'analyse.

#### REMERCIEMENTS

Les irradiations dans les particules hélions 3 ont été effectuées au moyen d'un dispositif permettant le recyclage de l'hélium 3 (10). Ce dispositif a été monté sur un cyclotron isochrone à énergie variable au Laboratoire de

TABLEAU II

Teneurs en oxygène trouvées dans le zirconium  
après irradiation dans un faisceau d'hélions  $4$  de  $56$  MeV -  $3 \mu$  a

Zirconium analysé	Energie en MeV à la surface de l'échantillon après décapage en MeV	Epaisseur équivalente en microns	Teneur en oxygène en $10^{-6}$ en poids
Kroll {	1 55,1	590	310
	2 55,1	590	340
	3 54,2	565	350
Van Arkel	54,6	570	23

Recherche de la Société PHILIPS à Geldrop (Pays-Bas). Nous tenons à remercier Messieurs A.C. VAN DORSTEN, et P. KRAMER ainsi que leurs collaborateurs pour leur accueil et l'assistance qu'ils nous ont apporté dans la réalisation de nos travaux. Les irradiations dans les particules  $\alpha$  ont été faites sur le synchrocyclotron à énergie fixe de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon. Nous remercions Messieurs les Professeurs A. SARAZIN et J. TOUSSET pour les facilités d'irradiation qu'ils nous ont offertes.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- 1 - S.S. MARKOWITZ et J.D. MAHONY  
Analytical Chemistry - 34 Mai 1962 ; p.329 - ; Radiochemical Methods of Analysis : International Atomic Energy Agency, Vienne 1965, p. 419
- 2 - M. DEYRIS et Ph. ALBERT  
C.R. Acad. Sc. Paris 262 (1966) p. 1675  
M. DEYRIS  
Thèse Paris 1966
- 3 - Ph. ALBERT  
Rapport de Mission au Lawrence Radiation Laboratory de Berkeley (U.S.A.)  
Septembre-Octobre 1964 ; C.E.C.M.-C.N.R.S.
- 4 - Ph. ALBERT, M. DEYRIS, G. REVEL  
C.R. Acad. Sc. Paris ; 262 (Série C) ; (1966) ; p. 1774
- 5 - Ch. ENGELMANN  
C.R. Acad. Sc. Paris 258 (1964) p. 4279
- 6 - G. WILLIAMSON et J.C. BOUJOT  
Rapport C.E.A. n° 2189 (1962)
- 7 - L. RENUCCI, J.P. LANGERON, P. LEHR  
Mém. Scient. Rev. Met. 58 (1961) p. 699
- 8 - K. SAITO et Collab.  
Int. Journ. of Appl. Rad. Isot. 14 (1963) p. 357
- 9 - J.L. DEBRUN et J.N. BARRANDON  
Communication personnelle
- 10 - G. REVEL, Ph. ALBERT  
Le Vide 124 (1966) p. 299

## D I S C U S S I O N

### Mr. WOHLLEBEN

Ist es möglich, durch geeignete Bestrahlungsbedingungen die Verteilung des Sauerstoffs im Zr auch autoradiographisch zu bestimmen.

### Mr. REVEL

Les techniques autoradiographiques peuvent appliquées avec succès à ces échantillons après irradiation dans un faisceau d'hélium 3.

En faisant plusieurs autoradiographies espacées dans le temps il est même possible de voir d'abord la répartition du carbone puis celle de l'oxygène au fur et à mesure que la radioactivité du carbone diminue. Monsieur CUYPERS a d'ailleurs fait des expériences de ce type sur nos échantillons.

### Mr. ENGELMANN

Dans la communication précédente il me semble que le Dr. HOLM a montré un exemple d'autoradiographie où il met en évidence à la fois la présence de carbone et d'oxygène, en prenant des poses à des intervalles de temps réguliers. Le  $^{11}\text{C}$  ayant une période plus courte que le  $^{18}\text{F}$  les premiers clichés représentent les noircissements imputables à l'activation du carbone et les derniers ceux dûs à l'activation de l'oxygène.

### Mr. ALBERT

Il faut bien noter que la possibilité d'effectuer des autoradiographies dépend beaucoup de l'activité de l'oxygène (concentration localisée) et l'irradiation de l'échantillon par des Hélium 3 dont l'énergie est insuffisante pour produire l'activation du Zirconium.

Si on veut de plus observer réellement la distribution de l'oxygène dans le métal il est souhaitable d'éliminer la couche superficielle contaminée par l'adsorption de l'air.

### Mr. CUYPERS

Les autoradiographies que nous avons effectuées sur les échantillons de Monsieur REVEL nous ont montré que dans le cas du Mo et W le bruit de fond dû à des éléments de longues périodes étaient négligeable.

Pour l'aluminium et le zirconium, l'autoradiographie a été effectuée après l'irradiation qui servait en même temps pour l'analyse quantitative de l'oxygène dans ces métaux. En utilisant une énergie en  $^3\text{He}$  plus faible il y a sans doute moyen d'améliorer le rapport signal/bruit de fond pour l'autoradiographie.

Mr. KRAMER

Vous avez mentionné l'oxydation pendant l'irradiation, de quel origine était l'oxygène ?

Normalement un vide de  $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  est suffisant ?

Mr. REVEL

L'oxydation accidentelle que nous avons constatée à la surface de notre échantillon était essentiellement due à un vide insuffisant dans la section d'irradiation. Les deux facteurs vide-échauffement sont étroitement liés dans ces problèmes d'oxydation. Aussi en plus du refroidissement énergétique de l'échantillon on a toujours intérêt à avoir un vide le meilleur possible ( $10^{-6}$  torr).

Pour une intensité de 2,5  $\mu\text{A}$  et 5 min d'irradiation, nous n'avons plus constaté d'oxydation de nos échantillons à partir du moment où nous avons attendu quelques minutes pour que le vide se fasse dans la partie irradiation avant de remettre le faisceau.

Mr. ALBERT

Je crois qu'il est très important actuellement de rechercher quelles sont les valeurs expérimentales les plus faibles que l'on trouve sur des échantillons très purs.

En effet s'il est théoriquement possible d'obtenir des sensibilités de dosage de l'oxygène de l'ordre du ppb ( $10^{-9}$ ) par irradiation en  $\alpha$  ou en  $^3\text{He}$ , il faut cependant bien réfléchir que la limite réelle de sensibilité pourrait être la contamination profonde des échantillons par diffusion rapide de l'oxygène et du  $^{18}\text{F}$  \* par suite de l'échauffement pendant l'irradiation. Il faut donc aussi tout faire pour réduire ce phénomène. Il est cependant encourageant de noter que les chercheurs Russes annoncent avoir dosé dans du Silicium et du Germanium des teneurs en oxygène de 0,01 ppm poids par irradiation en  $^3\text{He}^{++}$ .





DOSAGE DE FAIBLES TENEURS D'OXYGENE DANS LE FER, LE NICKEL, LE CHROME,  
PAR ACTIVATION DANS LES PARTICULES ALPHA

---

J.N. BARRANDON, J.L. DEBRUN et Ph. ALBERT

Laboratoire d'Analyse par Activation du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique  
du C.N.R.S.-VITRY/SEINE

---

RESUME

Nous décrivons dans cet article les premiers résultats de nos expériences concernant l'étude du dosage de l'oxygène dans le fer, le chrome et le nickel, par irradiation dans les particules alpha.

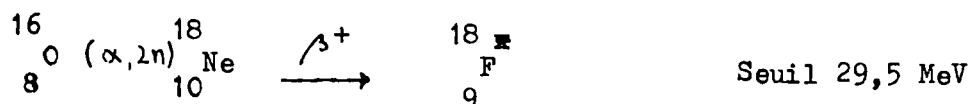
Nous avons effectué nos irradiations au synchrocyclotron du Centre d'Etudes Nucléaires de Lyon et au cyclotron du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay ; les énergies maximales des particules fournies par ces appareils sont respectivement de 55 MeV et 44 MeV.

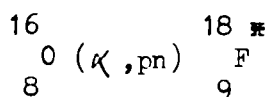
Nous envisagerons successivement le principe du dosage, la méthode utilisée, les causes d'erreur et les résultats pratiques.

I - PRINCIPE DU DOSAGE

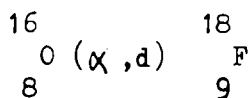
L'irradiation de l'oxygène par les particules  $\alpha$  produit du fluor  $^{18}\text{F}$  radioactif ; on compare les activités en  $^{18}\text{F}$  induites dans l'échantillon à analyser d'une part, et dans un étalon d'autre part.

- Réactions sur l'oxygène :





Seuil 23,1 MeV



Seuil 20,4 MeV

## II - METHODE UTILISEE

Nous avons effectué sur le fer, le nickel et le chrome des dosages avec séparation chimique du fluor 18 produit par irradiation. Il est, en effet, impossible d'effectuer un dosage "non destructif" dans le cas de ces trois métaux, étant donné qu'ils s'activent tous trois fortement. On obtient pour chacun d'eux un mélange de radionucléides de courtes, moyennes et longues périodes interdisant tout espoir de mesure de la radioactivité du  $^{18}\text{F}$  sans séparation chimique. Par exemple, pour le chrome on obtient du  $^{52\text{m}}\text{Mn}$  métastable (21 mn  $\beta^+$  et 5,7 j.  $\beta^+$ ) et du  $^{54}\text{Mn}$  (300 j.) ; pour le nickel on obtient du  $^{62}\text{Cu}$  (9,9 mn  $\beta^+$ ), du  $^{60}\text{Cu}$  (24 mn  $\beta^+$ ), du  $^{61}\text{Cu}$  (3,3 h.  $\beta^+$ ) et du  $^{64}\text{Cu}$  (12,8 h.  $\beta^+$ ).

Le  $^{18}\text{F}$  est séparé par la classique distillation de l'acide fluosilicique  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ . On peut ensuite effectuer les comptages en liquide, ou alors précipiter le fluorure de lanthane  $\text{LaF}_3$ .

Dans la plupart des analyses il n'est pas nécessaire d'effectuer la précipitation du  $^{18}\text{F}_3\text{La}$  après la distillation. Cependant, nous avons observé dans certaines analyses du chrome et du nickel la présence, dans le distillat, de radioisotopes autres que le fluor 18.

La dissolution des échantillons de nickel très purs dans l'acide nitrique est difficile ; pour cette raison nous avons été amenés à chauffer fortement.

Cette dissolution étant effectuée directement dans l'appareil à distiller (Fig. 1), nous avons observé que les résultats de ces expériences étaient faussés par la présence dans le distillat de cuivre  $^{61}\text{Cu}$  radioactif entraîné par le dégagement violent de vapeurs nitreuses. Nous avons donc modifié l'appareil pour effectuer séparément la dissolution et la distillation.

Dans l'analyse de quelques échantillons de chrome, le distillat contenait du chlore  $^{34}\text{Cl}$  qui a été identifié par sa période ( $T = 32 \text{ mn}$ ) et ses énergies (511 KeV du  $^{+}$  et 140 KeV T.I.). Pour de très faibles concentrations d'oxygène il sera donc nécessaire de séparer le fluor 18 après la distillation.

La méthode que nous avons employée pour nos calculs de teneur en oxygène, est celle de l'"épaisseur équivalente" dont nous rappelons brièvement le principe. (1).

On sait que les sections efficaces des réactions nucléaires sont fonction de l'énergie des particules employées. Or, les particules alpha interagissent fortement avec la matière et perdent rapidement de l'énergie au fur et à mesure qu'elles pénètrent dans l'échantillon à analyser.

Il est donc nécessaire de connaître la courbe  $\sigma = f(E)$ . Nous traçons en fait pour les besoins du dosage une courbe qui lui est proportionnelle, la "courbe d'activation".

Cette courbe d'activation a été tracée dans le cas de l'oxygène, au moyen de micas très fins ( 5 à 10  $\mu$  ) irradiés à différentes énergies, c'est-à-dire, derrière des échantillons de plus en plus épais du métal à analyser. Pour tracer la courbe on fait ensuite le rapport 
$$R_x = \frac{\text{activité par ug d'oxygène à } E_x}{\text{activité par ug d'oxygène à } E_0}$$

$E_0$  étant l'énergie des particules à la surface de l'échantillon

$E_x$  étant celle à la profondeur  $x$ .

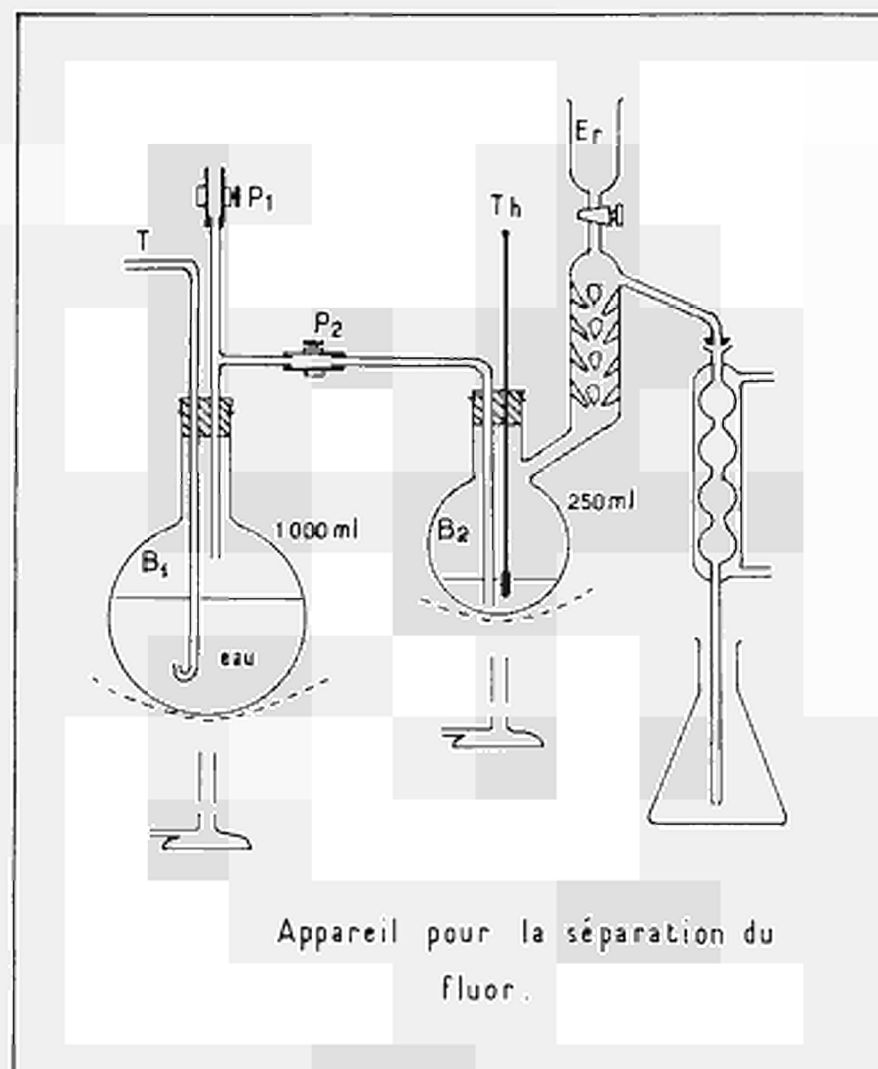


FIGURE No 1

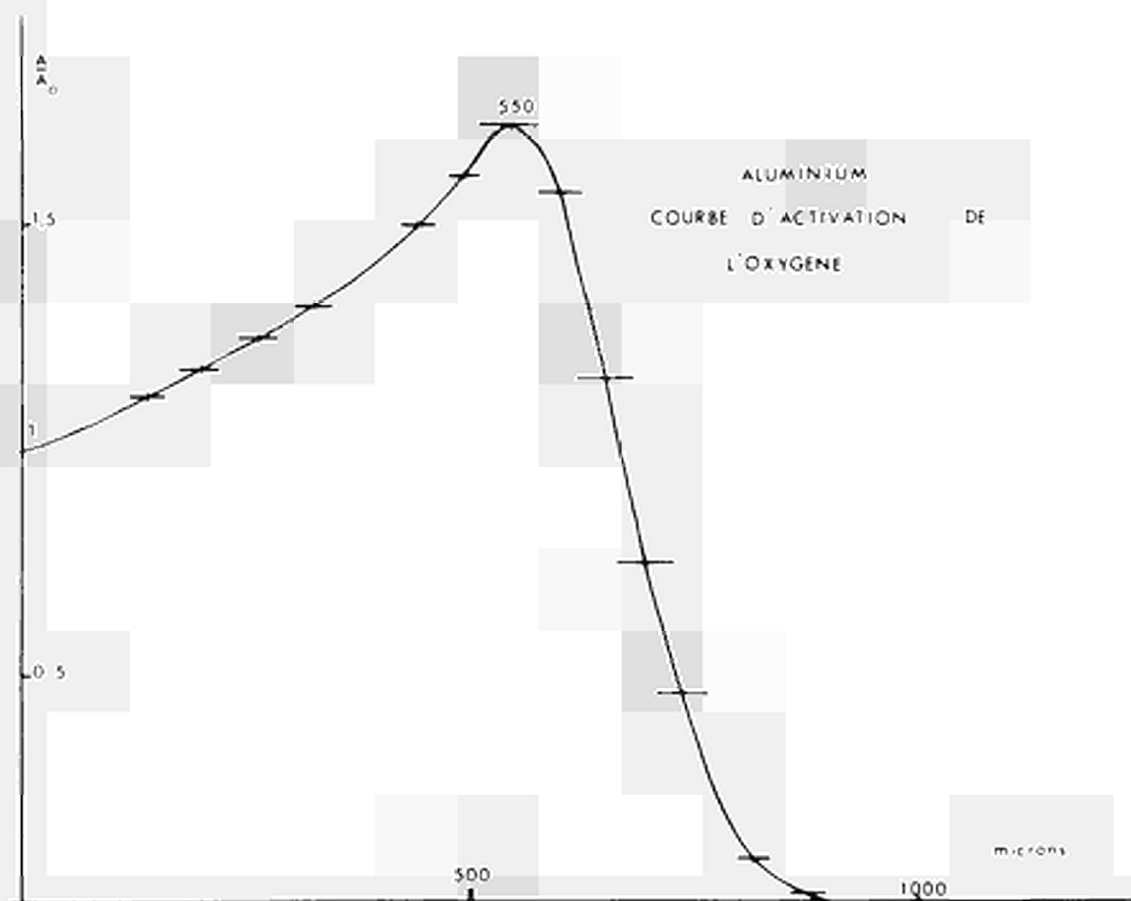


FIGURE 1 Bis

Même courbe que sur la figure 1 mais en portant en abscisse les

La courbe ainsi obtenue permet de définir ce que l'on appelle l'"épaisseur équivalente", épaisseur d'échantillon qui aurait été irradiée de façon uniforme, c'est-à-dire, avec  $\nabla(E) = \nabla(E_0)$

A partir de ces résultats, on peut conduire tous les calculs.

### III - CAUSES D'ERREURS

Il nous faut envisager maintenant les causes d'erreurs dans nos conditions de travail.

a) Tout d'abord, le tracé de la courbe d'activation est assez délicat ; on peut néanmoins, obtenir une surface sous la courbe définie à environ  $\pm 5 \%$ .

Nous présentons dans la figure 2 la courbe d'activation de l'oxygène dans l'aluminium par irradiation dans les particules  $\alpha$  du faisceau **extra**it non analysé ( $E_\alpha = 54 \pm 1$  MeV).

A ce propos il nous faut remarquer que dans le cas de la méthode de la courbe d'activation, il est nécessaire qu'elle soit tracée pour chaque cyclotron ou synchrocyclotron utilisé, ainsi que pour chaque position d'irradiation utilisée. En effet, dans les cyclotrons que nous avons pu utiliser (Lyon et Saclay), l'énergie des particules n'est pas bien définie ni sur les orbites extérieures, ni même après extraction ; les particules présentent une certaine distribution énergétique et la courbe d'activation obtenue est donc une résultante de plusieurs courbes.

Suivant la distribution énergétique la courbe d'activation peut avoir des allures très différentes.

La figure 3 montre la forme des courbes d'activation de l'oxygène dans l'aluminium et le nickel pour des irradiations internes. En comparant ces courbes à celle de la figure 2 on constate bien qu'il est actuellement très important,

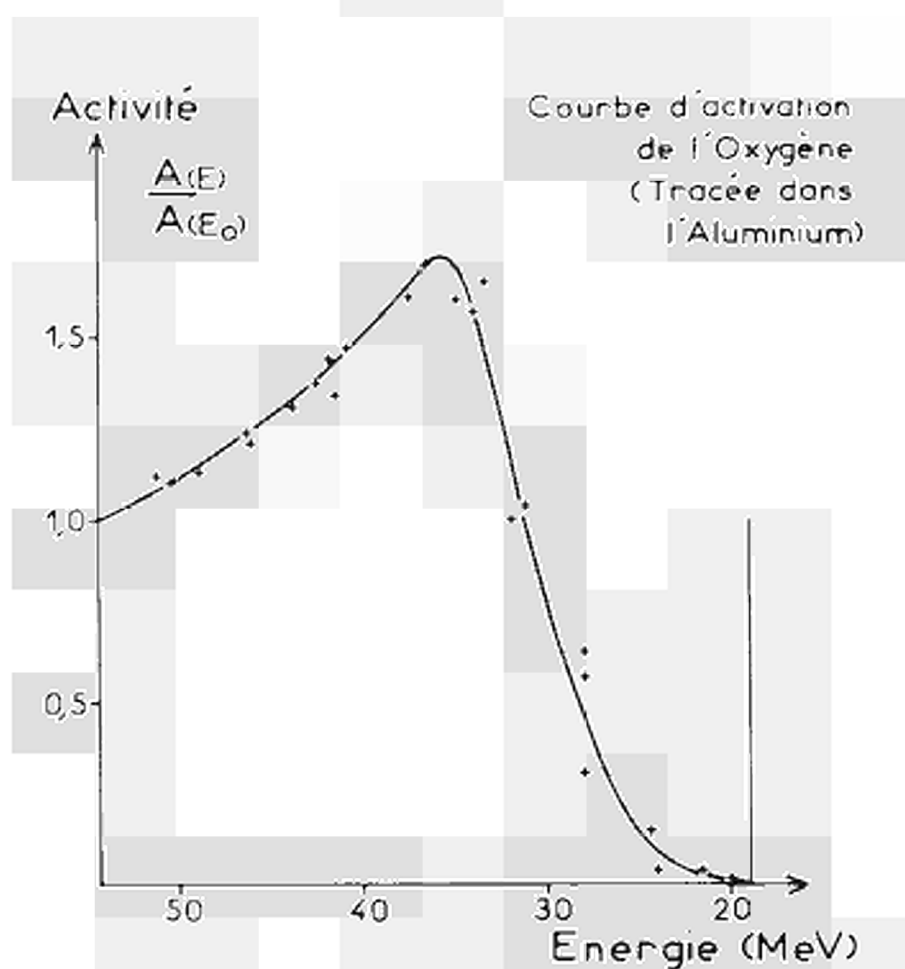


FIGURE No 2

Courbe d'activation de l'oxygène -  $E_A = 54 \pm 1$  KeV

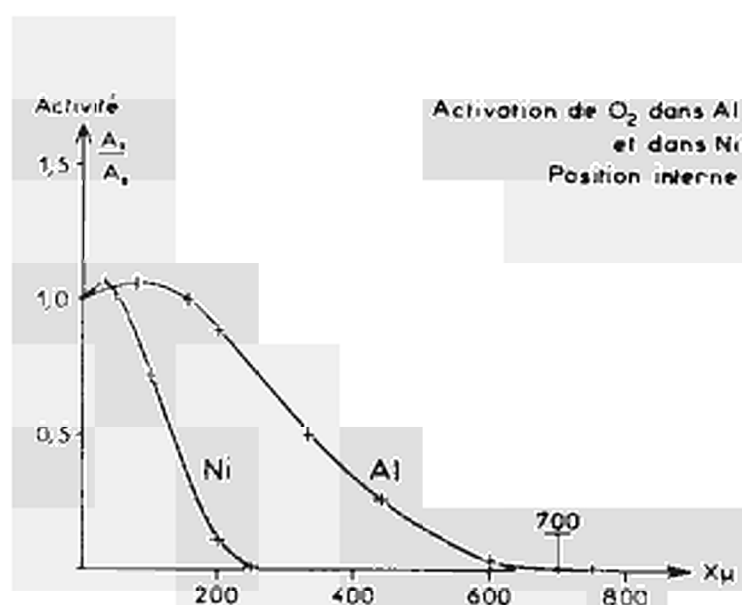


FIGURE No 3

de tracer ces courbes pour chaque condition d'irradiation.

b) La deuxième cause d'erreur à envisager est celle du recul du  $^{18}\text{F}$  de l'étalon placé devant l'échantillon ; on irradie, en effet, un étalon mince (mica) placé sur l'échantillon métallique. Ce recul n'est pas négligeable avec  $E_0 = 54 \text{ MeV}$ . Le  $^{18}\text{F}$  acquièrent en effet une énergie de recul maximum de l'ordre de 22 MeV, ce qui lui permet de pénétrer d'une douzaine de microns dans le mica et de 6 microns environ dans le nickel (figure 4 et figure 5). Figure 4, recul nickel - Figure 5, recul mica.

Cet effet est éliminé grâce au décapage de l'échantillon après l'irradiation ; on mesure l'épaisseur de la plaque métallique constituant l'échantillon, avec un palmer de précision ou par pesée.

Le décapage permet par la même occasion de s'affranchir d'une autre cause d'erreur, qui est la présence de l'oxygène à la surface des échantillons sous forme de pellicule d'oxyde ou de couche d'adsorption. En général, un décapage de 20 u à 40 u nous semble suffisant (2).

c) Enfin, la cause d'erreur la plus importante lorsque l'on veut doser des traces, est l'existence de réactions nucléaires produisant du  $^{18}\text{F}$  à partir d'autres éléments que l'oxygène.

En recherchant les seuils des réactions nucléaires pouvant produire du  $^{18}\text{F}$ , dont les valeurs sont inférieures à  $E_0$ , nous avons pu dresser une liste parmi quelques-unes de ces réactions :

$^{15}\text{N} (\alpha, n)$	$^{18}\text{F}$	Seuil 8,1 MeV
$^{19}\text{F} (\alpha, \alpha n)$	$^{18}\text{F}$	Seuil 12,6 MeV
$^{23}\text{Na} (\alpha, 2\alpha n)$	$^{18}\text{F}$	Seuil 23,6 MeV

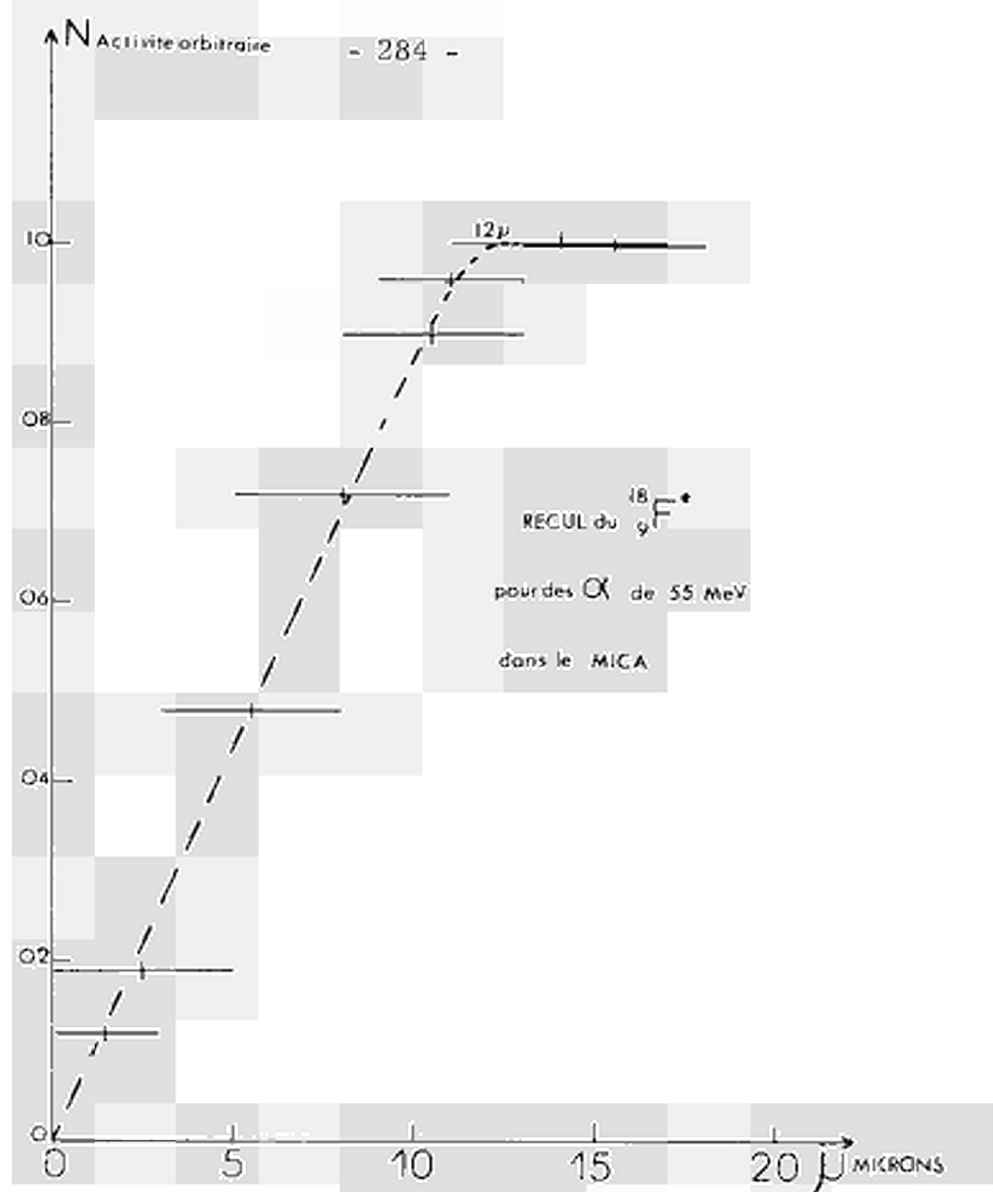


FIGURE No 4

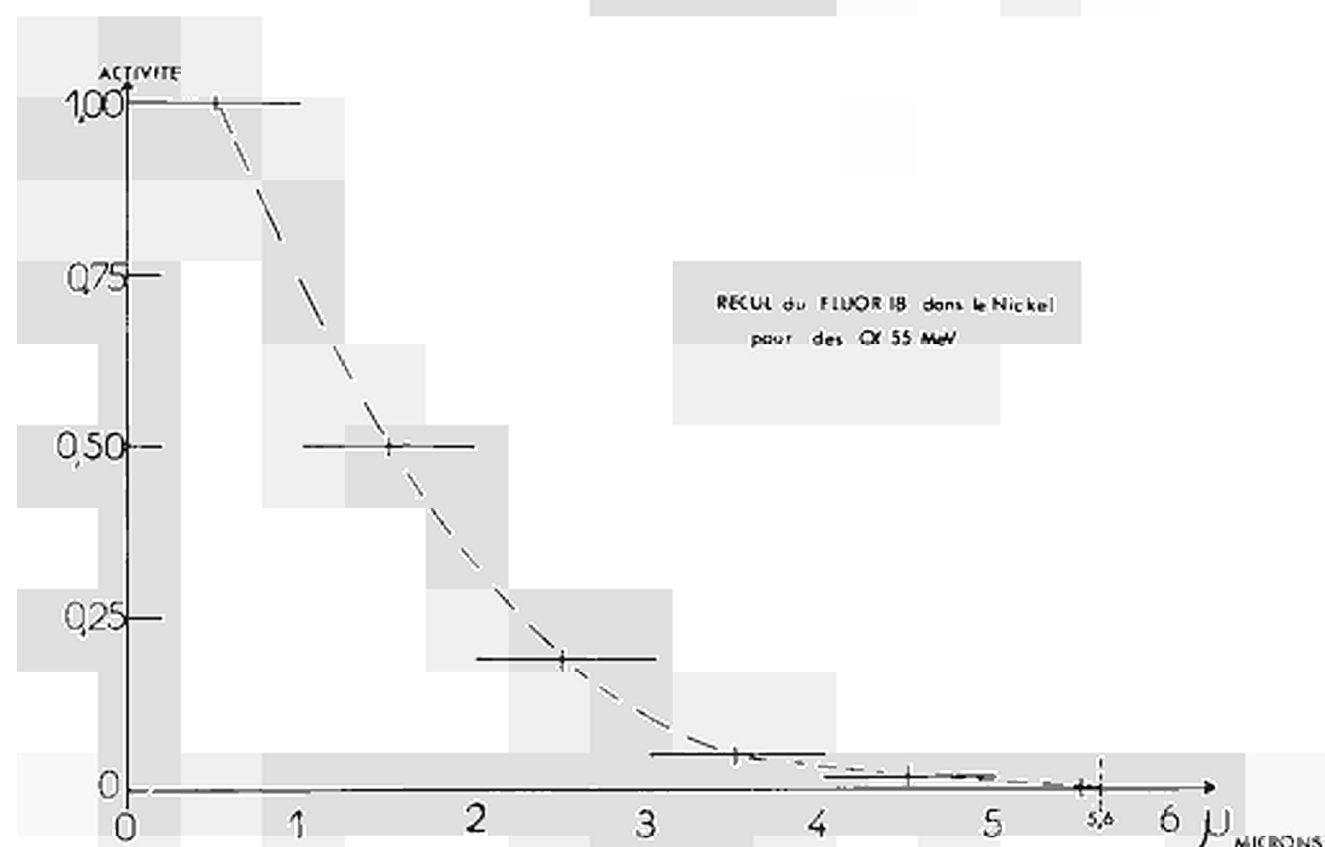


FIGURE No 5



$^{27}_{13}\text{Al} (\alpha, ^6_6\text{C}) ^{18}_8\text{F}$	Seuil 21,5 MeV (d'autres réactions de même type sur l'aluminium ont des seuils plus élevés)
$^{29}_{15}\text{Si} (\alpha, ^{15}_7\text{N}) ^{18}_8\text{F}$	Seuil 23,3 MeV
$^{31}_{17}\text{P} (\alpha, ^{18}_8\text{O}) ^{18}_8\text{F}$	Seuil 24,9 MeV
$^{35}_{17}\text{Cl} (\alpha, ^{20}_{10}\text{Ne}) ^{18}_8\text{F}$	Seuil 27,9 MeV

- etc... -

On peut seulement dire à priori que de telles réactions sont énergétiquement possibles ; ce qui est important pour nous est de savoir si leur section efficace est suffisante pour que le dosage de traces d'oxygène soit faussé par la présence de ces éléments.

Madame M. DEYRIS (Laboratoire de Vitry) (3) a étudié la production de  $^{18}_8\text{F}$  à partir de  $^{27}_{13}\text{Al}$  (figure 6). Le calcul montre que 1 ug d'aluminium donne une activité de fluor 18 égale à celle qui serait produite par 0,01 ug d'oxygène pour une irradiation à 54 MeV. Monsieur GIROUX (C.E.N.-Lyon) a étudié le cas du silicium (4).

Nous avons repris la mesure de l'interférence du fluor, qui peut, en effet, être l'impureté la plus gênante.

En utilisant des feuilles minces de téflon nous avons tracé la courbe d'activation du fluor en  $^{18}_8\text{F}$  (Figure 7). Elle a été étalonnée par rapport à l'oxygène, en utilisant un mica comme première feuille de l'empilement.

Nos expériences nous ont ainsi montré qu'1 µg de fluor naturel est équivalent à une teneur apparente de 1,25 µg d'oxygène, pour des alphas d'énergie 54 MeV complètement arrêtés dans l'échantillon (figure 8).

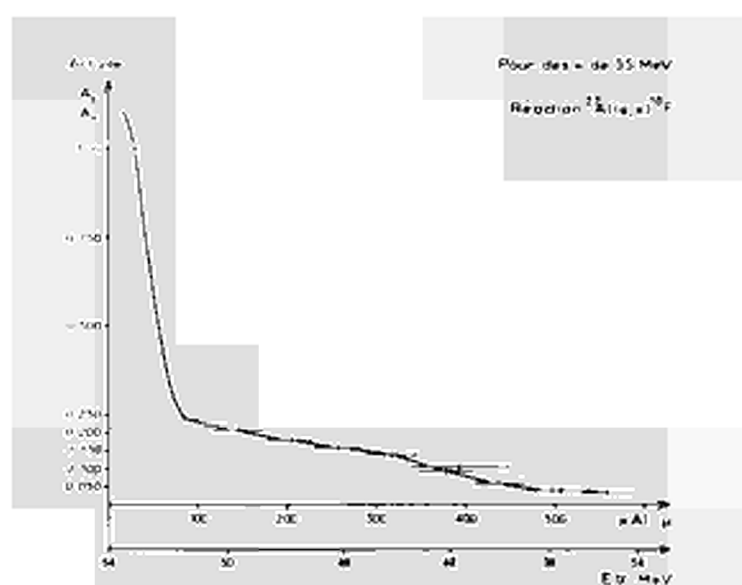


FIGURE No 6

Production de  $\text{P}^{30}$  par réaction sur l'Aluminium .

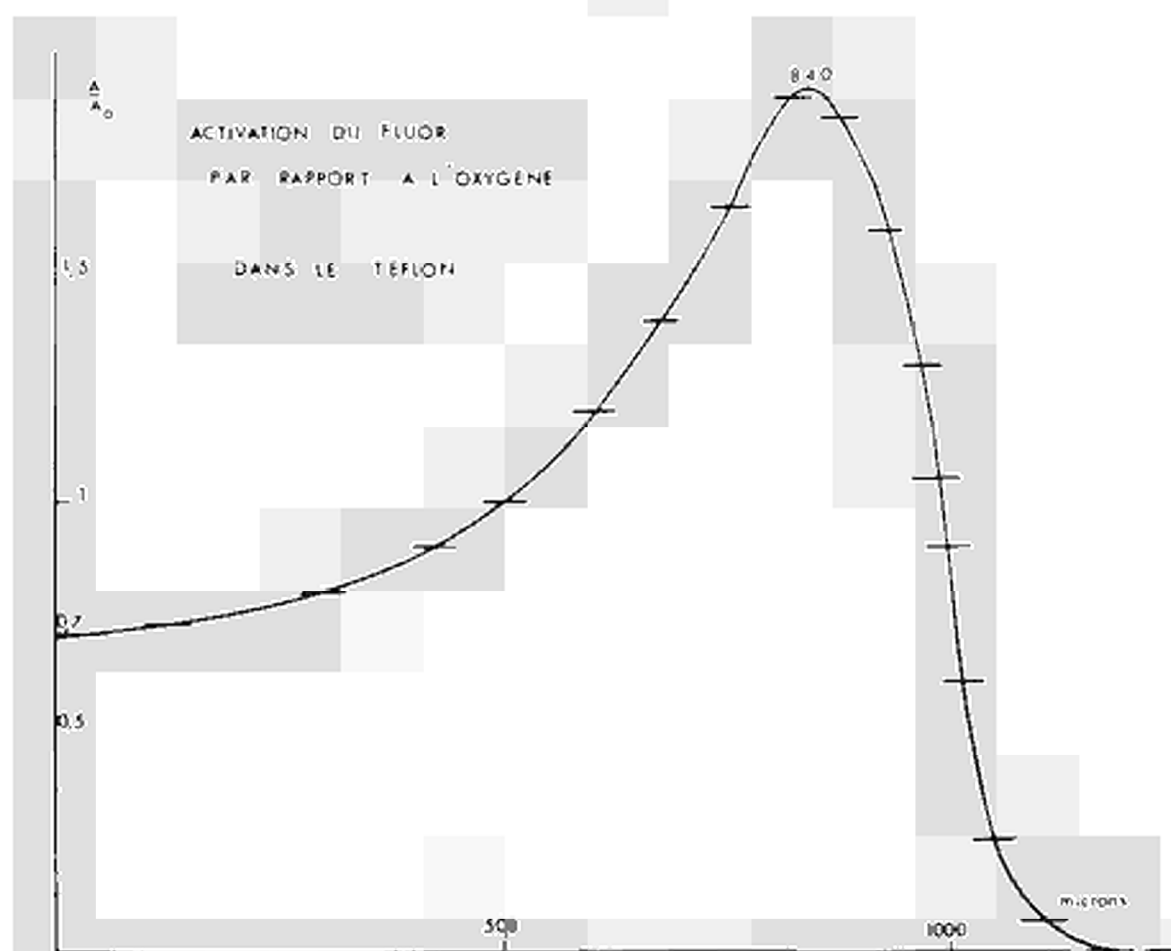


FIGURE No 7

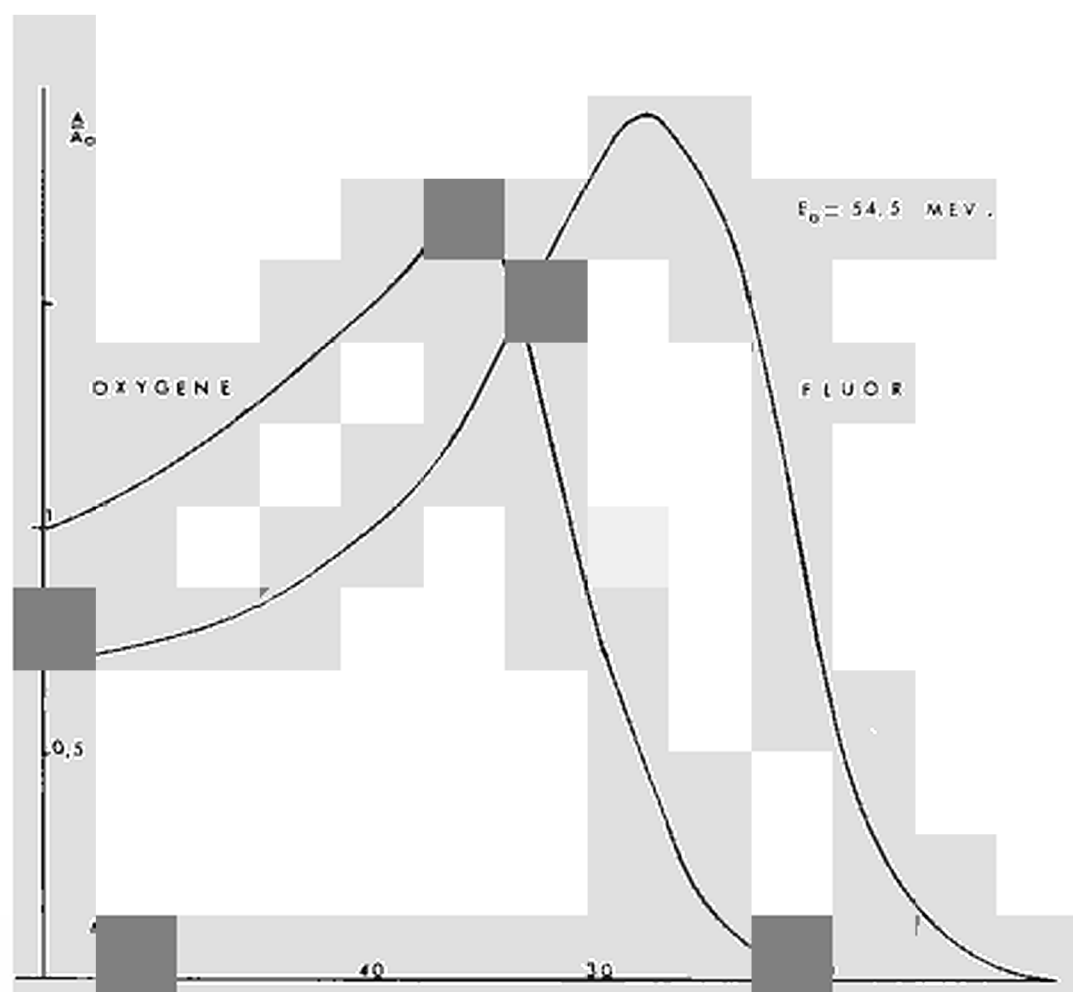


FIGURE No. 8

Acti ons c ées c et de l'ox

Les expériences concernant l'interférence possible de l'azote montrent que 1 ug d'azote donne au plus une activité de fluor 18 égale à celle qui serait produite par 0,01 ug d'oxygène pour une irradiation à 44 MeV.

Les calculs de seuils et de barrières de potentiel ont montré qu'à 55 MeV on pouvait obtenir du  $^{18}\text{F}$  à partir du fer, du nickel et du chrome.

Cependant, compte tenu des résultats de dosages que nous avons obtenus pour des échantillons très purs de fer, nickel et chrome on peut déjà être certains que 1 ug de chacun de ces éléments donne une activité de fluor 18 au plus égale à celle qui serait produite par  $10^{-6}$  ug d'oxygène pour une irradiation à 55 MeV.

Des études sont en cours pour les autres éléments que nous avons cités. Il semble cependant que leur influence soit négligeable (  $\nabla$  petits ).

On peut d'ores et déjà se rendre compte de la nécessité de connaître la teneur de l'échantillon en certaines impuretés (fluor) autres que l'oxygène.

#### IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX

##### Chrome :

Nous avons analysé dans le cas du chrome une gamme d'échantillons dont les teneurs variaient entre  $100 \cdot 10^{-6}$  et  $10^{-6}$ . Nos dosages ont permis de montrer la bonne purification en oxygène obtenue par zone fondue sous hydrogène. Dans un échantillon de chrome contenant initialement 3000 ppm d'oxygène (dosé par une autre méthode) nous avons trouvé 20 - 30 ppm après 1 passage de zone fondue sous hydrogène et 3 - 4 ppm après 4 passages de zones. Dans quelques échantillons très purs nous avons trouvé moins de  $10^{-6}$  d'oxygène.

##### Fer :

Nous avons trouvé 1 ppm, 0,7 ppm et 0,7 ppm dans un fer de zone fondue très pur. Dans un fer analogue nous avons trouvé 3 - 4 ppm. Signalons que la méthode d'activation aux particules alphas donne une teneur inférieure à celle

obtenue par la méthode de fusion réductrice en creuset de graphite qui donne pour le premier fer : 13 ppm et pour le second : 16 ppm. On peut penser ici que cette divergence provient de l'oxygène de surface.

#### Nickel :

Les échantillons de nickel analysés étaient de deux qualités. L'un de ces échantillons de qualité commerciale contenait 12 - 17 ppm d'oxygène, après refusion sous hydrogène. Les échantillons de métal de haute pureté avaient été également refondus sous hydrogène. L'échantillon le plus pur contenait 0,7 à 1,5 ppm d'oxygène et le moins pur, 2,4 à 3,5 ppm d'oxygène.

#### CONCLUSIONS.

L'irradiation aux particules alphas est une méthode très sensible de dosage de l'oxygène ; en effet, on peut théoriquement espérer atteindre le 1/100 de ppm. Le décapage toujours possible après irradiation permet de s'affranchir de l'oxygène adsorbé, ce qui n'est pas le cas des méthodes classiques.

Nous avons eu la chance de pouvoir disposer pour nos expériences d'échantillons très purs et de mettre en évidence la possibilité de doser des quantités d'oxygène de l'ordre du ppm dans le nickel et inférieure au ppm dans le fer et le chrome, cependant, il faut absolument que soient déterminées les ordres de grandeur des interférences possibles avant de pouvoir annoncer quelle sera la limite ultime de dosage de cette méthode.

Actuellement, parmi les éléments pouvant donner du fluor 18 par l'irradiation dans les  $\alpha$ , le fluor est le seul élément bien étudié dont l'interférence soit de l'ordre de 1/1.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) Ch. ENGELMANN  
Rapport C.E.A. - R 2559
  - 2) a) J. GIROUX, J. TOUSSET  
à paraître dans : "Bull. Soc. Chim. de France"  
b) Ch. ENGELMANN  
Communication personnelle
  - 3) Mme. M. DEYRIS  
Thèse soutenue le 22 Décembre 1966, Faculté des Sciences  
de l'Université de Paris
  - 4) J. GIROUX  
C.E.N.-Lyon, Communication personnelle
- 

Nous remercions Monsieur SARRAZIN et Monsieur TOUSSET du Centre d'Etudes Nucléaires de LYON, ainsi que Monsieur CABANE et Monsieur ENGELMANN du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, pour les facilités qu'ils nous ont accordées pendant la durée de nos expériences.

DISCUSSION

Mr. SCHUSTER

In welcher chemischen Verbindungsform destilliert das Kupfer bei der Fluorabtrennung mit ?

Mr. ALBERT

Nous n'avons pas étudié ce problème à ce point de vue. Monsieur BARRANDON a observé qu'il y avait production du  $^{61}\text{Cu}^*$  par l'irradiation en  $\alpha$  du Nickel. Ensuite au cours d'analyses d'échantillons de Nickel très purs, dont l'attaque chimique était difficile il a remarqué des résultats de dosages anormaux et en recherchant la cause des divergences il a trouvé que des traces de  $^{61}\text{Cu}^*$  étaient entraînées au cours de l'attaque dans le flacon destiné à recevoir le Fluor 18 distillé. En séparant les deux étapes : dissolution et distillation de  $^{18}\text{F}$  cet inconvénient a été éliminé.

Mr. TOUSSET

Vous signalez, et Mr. REVEL l'a fait également tout à l'heure, l'interférence possible en provenance de l'azote. Avez-vous quelque expérience dans ce cas précis ?

Mr. ALBERT

Nous n'avons pas encore de valeurs très précises en raison des difficultés expérimentales car il faut utiliser des produits très purs pour effectuer ces expériences.

Cependant les expériences préliminaires de Monsieur DEBRUN montrent, comme cela est expliqué dans le texte, que 1 microgramme d'azote produit au plus une activité de Fluor 18 égale à celle qui serait obtenue par l'irradiation de 0,01 microgramme d'oxygène dans les particules  $\alpha$  de 44 MeV. Il faudra d'autres expériences pour préciser si le rapport est bien exact ( possibilité de pollution en oxygène du nitrure irradié ) et en particulier étudier l'influence de l'énergie des particules  $\alpha$ .





# SOME ASPECTS OF THE OXYGEN DETERMINATION BY THE $O^{16}(t,n)F^{18}$ REACTION

J.J.M. de Goeij, J.P.W. Houtman  
Reactor Instituut Delft/Netherlands

## INTRODUCTION

As most of the activation reactions discussed in this meeting make use of charged particles which have been generated and accelerated in electrical machines my contribution about the use of neutron generated tritons makes me play the role of an outsider in the company. However, I hope that the approach of the non-accelerator technique may add something to the general knowledge about the behaviour of charged particles in targets. The tritons used in our study are generated by fission of lithium-6 with thermal neutrons. Those tritons have an energy of 2.74 MeV and are sufficient energetic for the activation of oxygen according to the reaction  $O^{16}(t,n)F^{18}$ .

The possibility of using this reaction for the determination of oxygen has been suggested by Smales in 1949<sup>1)</sup>. However, the first publication about its actual use dates from 1954<sup>2)</sup>. Since that year a few more applications have been described in literature<sup>3-11)</sup>.

Some years ago we have started at the Reactor Institute at Delft a more precise research of the factors which can influence the accuracy and sensitivity of this oxygen determination.

For carrying out the reaction with tritons, an oxygen containing sample must be brought into contact with a lithium containing compound. Because of the small range of tritons in matter, the way in which this is performed, is very important.

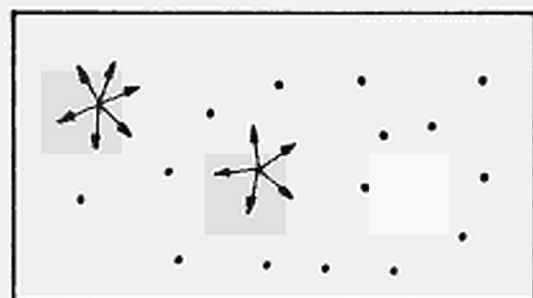
We may distinguish between two types of contact: the homogeneous and the heterogeneous mixing system.

### 1) Homogeneous mixtures:

In these cases lithium should be present in the sample of which the oxygen content is required. Such a mixture can be prepared by dissolving a lithium compound in the sample. In exceptional cases samples may already contain lithium by nature.

The difference with an activation by means of accelerator produced charged particles is that here the tritons will not only cause a reaction in the surface layers but also reach the inner parts of the sample. Moreover, the triton source is monoenergetic and isotropic. (See figure Ia)

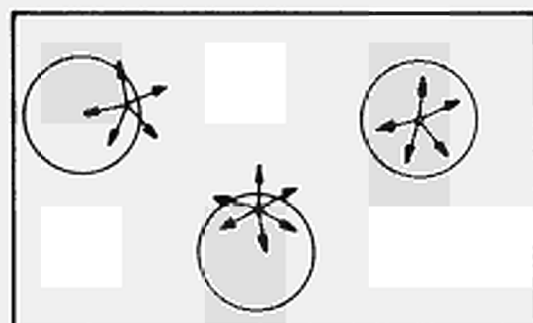
A



• = lithium - 6 atom

HOMOGENEOUS SOLUTION SYSTEM

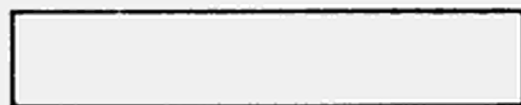
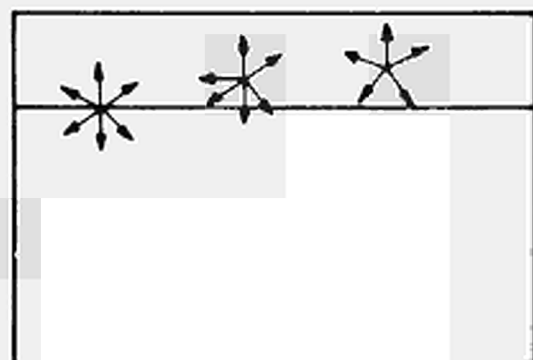
B



= lithium-6 containing grain

POWDER MIXTURE SYSTEM

C



lithium containing foil

SANDWICH SYSTEM

2) Heterogeneous mixtures:  
=====

Here we can make a subdivision into:

- a) Powder mixtures, where both oxygen and lithium containing compound are pulverized and intimately mixed. (See figure Ib)
- b) Sandwich system, where the samples are present or brought into a simple geometric shape (disc or foil) and covered by a lithium containing foil. (See figure Ic)

A certain resemblance with activation by accelerator produced charged particles is due to the fact that in the heterogeneous system also only a small surface layer of the sample near to the lithium compound is activated with tritons. However, there is also a striking difference in the fact that the tritons penetrating from the lithium containing compound are not monoenergetic, due to slowing down of the tritons in the lithium compound itself. Because of the isotropic generation of the tritons, the angle of incidence on the surface of the sample is different for all tritons.

COMPARISON WITH STANDARDS

As is generally true for activation analysis the radioactivity induced in the sample should be compared to that formed in a standard of known composition. The selection and the way of preparing a standard for activation by charged particles involves specific problems.

Two ways of approach seem possible:

- 1) A standard is prepared starting from material with the same general composition as the sample. Then a small but known amount of the element to be determined is added and homogeneously distributed. In general obtaining homogeneity of distribution is a problem and should be checked in other ways.  
In this technique the range of the charged particles in sample and standard can be assumed to be equal.
- 2) In the other approach a chemical compound with known composition is used as standard. In that case the even distribution of the element is guaranteed and the concentration is known from the molecular composition. However, the standard material selected should not show the tendency to form high surface concentrations of the element to be determined.  
In this type of technique the range of the charged particles in sample and standard will in general be different and necessary corrections

should be applied.

We felt that in the case of an oxygen determination the application of the first method can give rise to great errors due to incertainties in oxygen concentration and distribution. Therefore we have left this method out of consideration and will confine ourselves to the second technique. In this paper some problems involved in comparing samples and standards with different ranges for tritons will be discussed.

For the comparison of the triton induced activity in sample and standard - both supposed to have an uniform oxygen distribution - the ratios of the integral cross sections

$$\frac{\left[ \int_{R_b}^{R_f} \sigma(x) dx \right]_{\text{sample}}}{\left[ \int_{R_b}^{R_f} \sigma(x) dx \right]_{\text{standard}}} \quad (1)$$

should be known. In the formula  $R_b$  refers to the path covered by the triton before entering the oxygen containing material and  $R_f$  refers to the path of the triton covered at the moment of leaving the oxygen component.

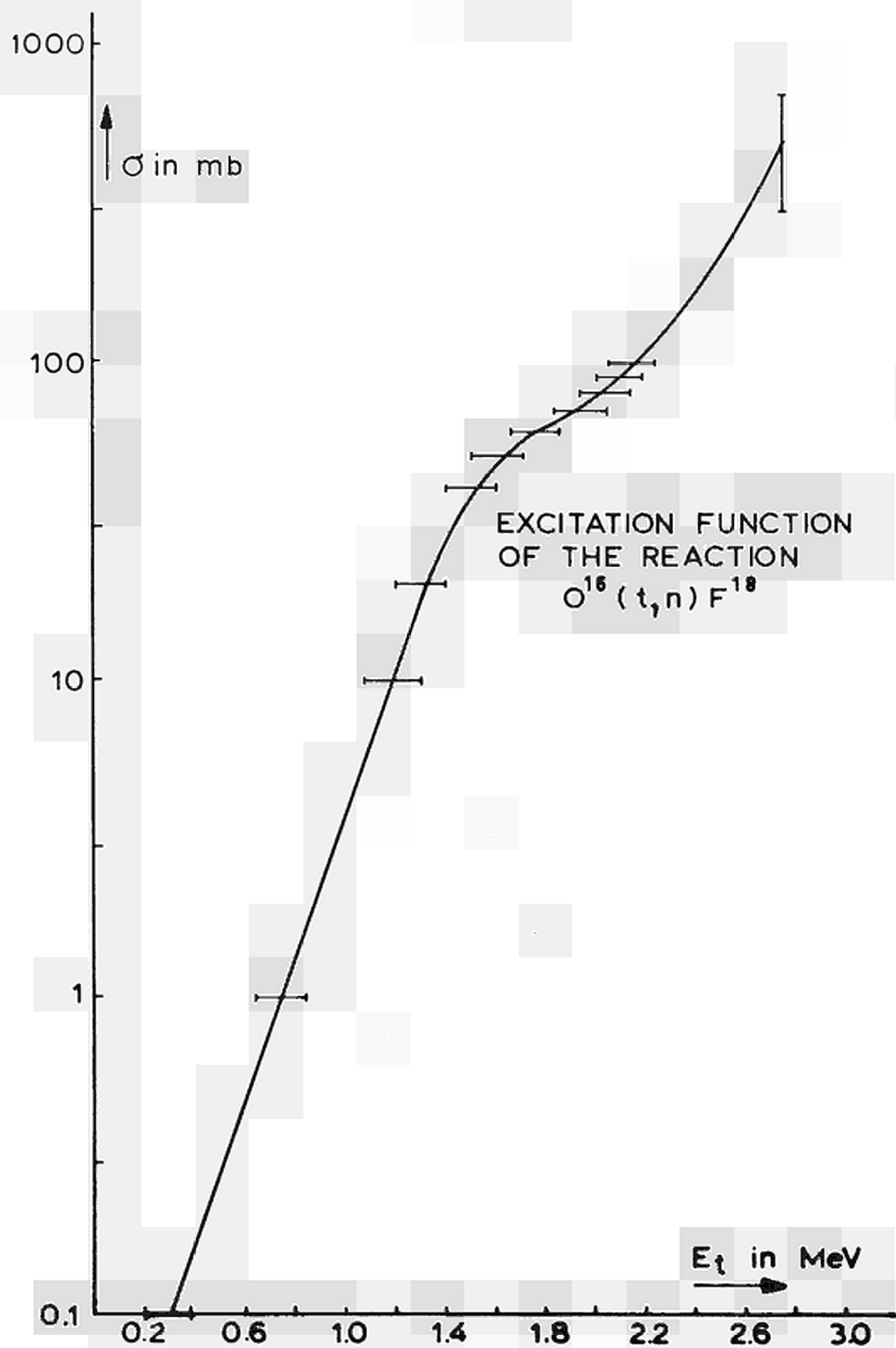
When we confine ourselves to the homogeneous systems where the tritons may cause a reaction directly after generation, the integral limit  $R_b$  becomes zero and  $R_f$  equals  $R_t$ , the total range of the tritons. This integral is fully applicable to the situation normally encountered in activation by electrically generated charged particles.

Usually here the integral cross section is simplified as follows:

$$\int_0^{R_t} \sigma(x) dx = \bar{\sigma}_t R_t \quad (2)$$

in which  $\bar{\sigma}_t$  denotes a certain mean cross section averaged over the total range of the charged particles. The  $\bar{\sigma}_t$  - values for different types of absorbers are then considered to be constant. As a consequence, the ratio of the integral cross sections may be replaced by the ratio of the total ranges.

Values of  $\bar{\sigma}_t$  have been calculated by Born and Auman<sup>12)</sup> for 2.7 MeV tritons. They used experimental data for the excitation function<sup>13-14)</sup> (see figure 2) and range-energy relations measured by Bishop<sup>15)</sup> in a number of absorbers. The calculated  $\bar{\sigma}_t$  data relative to  $\bar{\sigma}_t$  for aluminum



are given in table 1. It shows that for most materials a standard deviation in  $\bar{\sigma}_t$  of approximately 5 percent is obtained. However, the value found for polystyrene shows a much greater deviation and could not be taken into account for the calculation of the mean  $\bar{\sigma}_t$ .

In order to make an analysis of the origin of these deviations it should be realized that the assumption of a constant value for  $\bar{\sigma}_t$  for all absorber materials is only justified if the cross section-range relation shows a strong similarity for all types of absorbers. Such a relation for 2.7 MeV tritons is shown in figure 3 including the regions in which electrostatical interactions and nuclear collisions play the dominant role in energy transfer.

The theory of energy loss by means of electrostatical interaction is provided by Bethe<sup>16)</sup>. Though the mathematical expression of this theory is simple one of the parameters (i.e. the mean ionization potential I) can only be found by certain approximations. Moreover, in certain ranges of particle energy some corrections for non-participating inner electrons of the absorber atoms should be applied. Therefore the shape of the first part of the curve in figure 3 may vary somewhat depending upon the type of absorber material.

For the end of the slowing down process where the triton has lost its charge, the theory of energy loss by nuclear collisions is not well known.

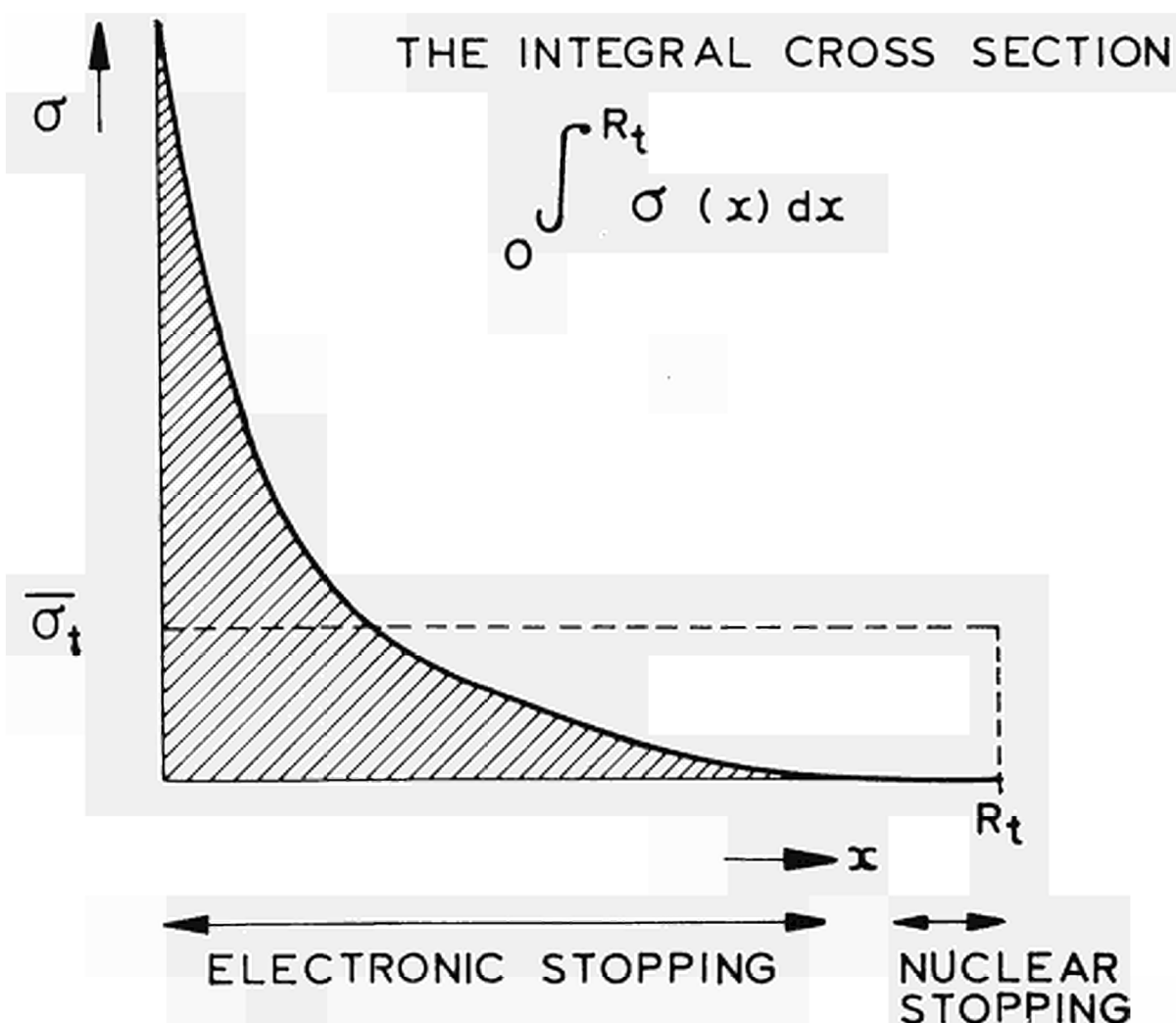
Therefore the total range  $R_t$  can better be determined experimentally. However, in such a determination a minimum energy is required for the detection of the charged particle. This necessitates an extrapolation to zero energy, which can give rise to errors.

As a result the  $R_t$  values found in literature will show limited accuracy. When applied to formula 2 comparable inaccuracies can be expected in  $\bar{\sigma}_t$ .

When looking to figure 3 it is obvious that deviations in the curve at high values of the range (nuclear collisions region) do not influence the integral cross section (shaded area). Therefore it could be expected that better agreement between the behaviour of different absorber materials would be found if  $R_t$  is replaced by a more relevant part of the range. For this one may select the path in which the original energy is reduced by a certain constant factor. As the excitation function indicates that  $\sigma$  is reduced hundredfold at a triton energy of 1.0 MeV it seems worthwhile to introduce an "active" range  $R_a$  in which the particles slow down to 1.0 MeV. As tritons of lower energy do not participate in the activation one

Table 1

Absorber	$\bar{\sigma}_{t(i)}/\bar{\sigma}_{t(Al)}$
Polystyrene	1,123
Xenon	0,979
Krypton	1,016
Nickel	0,952
Argon	1,080
Aluminum	1,000
Air	1,093
Nitrogen	1,053
Mean value	1,025
Standard deviation	~ 5 %



can substitute:

$$\bar{\sigma}_a \cdot R_a = \bar{\sigma}_t \cdot R_t = \int_0^{R_t} \sigma(x) dx \quad (3)$$

In table II (column 2) a number of  $\bar{\sigma}_a$  values are given which are calculated for the energy range 2.74 to 1.00 MeV. In the calculation  $\bar{\sigma}_t$  values of Born and Aumann were combined with the  $R_t$  given by Bishop. The relevant  $R_a$  values were found by interpolation in the range/energy relations of Bishop.

Leaving the value of polystyrene out of consideration again, the standard deviation in the mean cross section  $\bar{\sigma}_a$  for the other absorber materials has decreased to 1.5 percent, indicating that  $\bar{\sigma}_a$  is a better constant than  $\bar{\sigma}_t$ .

The more close agreement between  $\bar{\sigma}_a$  values indicate that a comparison of induced activities can better be made by means of  $R_a$  values instead of  $R_t$  values. In fact this result means that the first part of the  $\sigma$  versus  $R$  curve would be similar for most absorbing material. If that is true a comparison of induced activities is not necessarily based upon  $R_a$  values ( $R_a$  = active range), but may make use of any value of  $\Delta R$  (differential range) for a given energy interval  $\Delta E$ . Such differential ranges  $\Delta R/\Delta E$  are sometimes found in literature. For very small intervals the differential range can be substituted by  $(dR/dE)_E$ . Such data are mostly known in the form of stopping cross sections

$$\xi = - \frac{1}{N} \left. \frac{dE}{dx} \right|_E \quad (4)$$

If indeed the form of the  $\sigma$  (or  $E$ ) versus  $R$  curve is similar for all absorber materials a comparison of activities may even be based on stopping cross sections.

The fact that  $R_a$  may be substituted by any value of  $\Delta R$  is also shown in table 2, where

$$\sigma' = \frac{\int_0^{R_t} \sigma(x) dx}{\Delta R} \quad (5)$$

is calculated from  $\Delta R$  values for different energy intervals. The para-



Table 2

Absorber	$\bar{\sigma}_{a(i)}/\bar{\sigma}_{a(Al)}$	$\sigma'_i/\sigma'_{Al}$ for several energy intervals			
$\Delta E$	2.74- 1.00	2.74- 2.40	2.74- 2.10	2.74- 1.80	2.74- 1.50
Polystyrene	1.100	1.000	1.022	1.044	1.056
Xenon	0.989	0.986	0.987	0.989	0.988
Krypton	1.007	1.028	1.026	1.018	1.018
Nickel	0.989	0.998	1.003	1.003	0.995
Argon	1.023	1.008	1.007	1.013	1.010
Aluminum	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Air	1.031	0.993	0.993	0.997	1.003
Nitrogen	0.997	0.979	0.974	0.972	0.977
Mean value	1.005	0.999	0.999	0.999	0.999
Standard deviation	1.6%	1.6%	1.6%	1.5%	1.4%

meter  $\sigma'$  has lost the physical meaning of an averaged cross section, but the constancy found for  $\sigma'_i/\sigma'_{Al}$  indicated that indeed the integral is inversely proportional to any  $\Delta R$  for a fixed  $\Delta E$ . When comparing the data for polystyrene one even obtains the impression that more similarity is reached on the basis of  $\Delta R$  for a small energy interval at relative high  $E$  values.

#### DETERMINATION OF RELATIVE DIFFERENTIAL RANGES

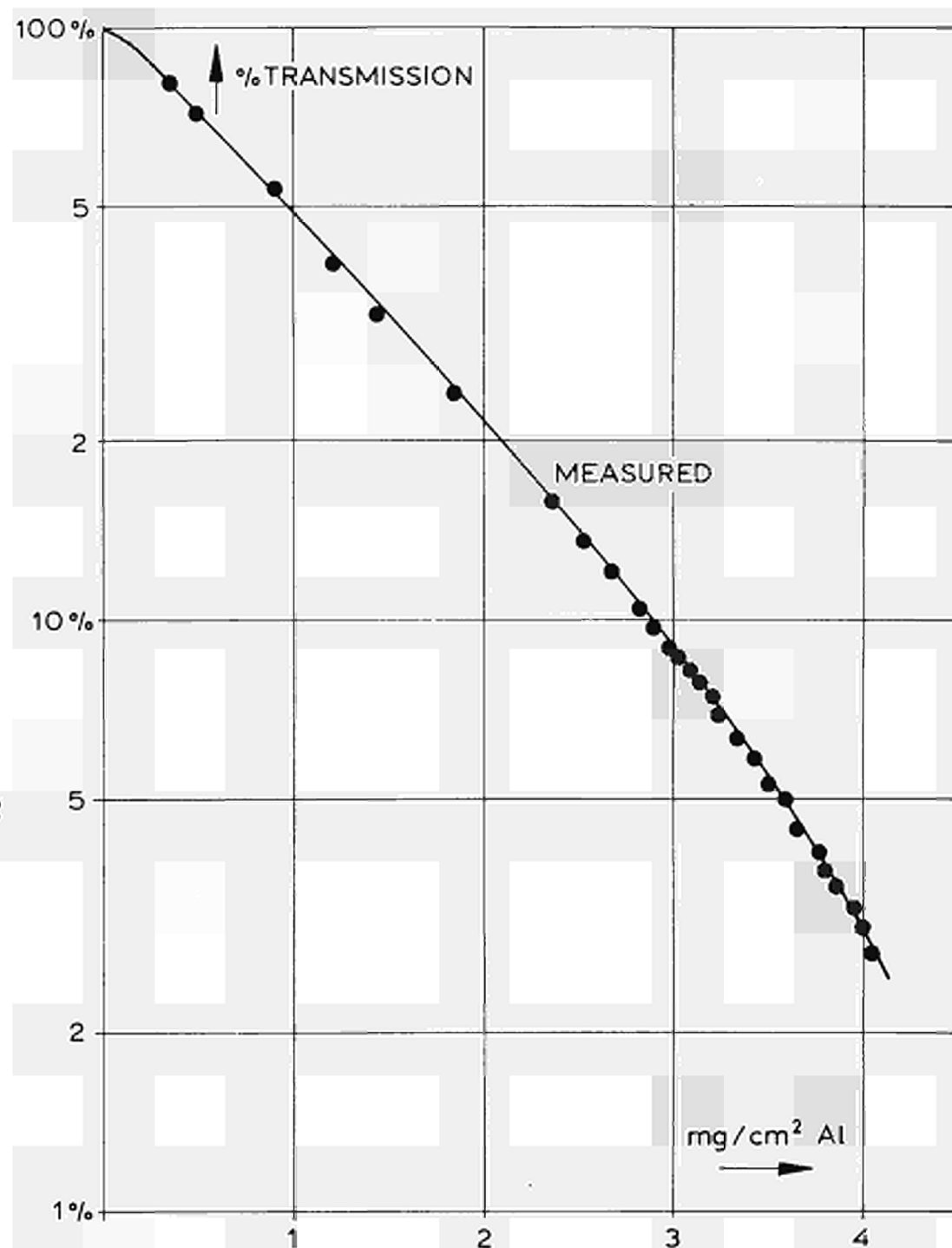
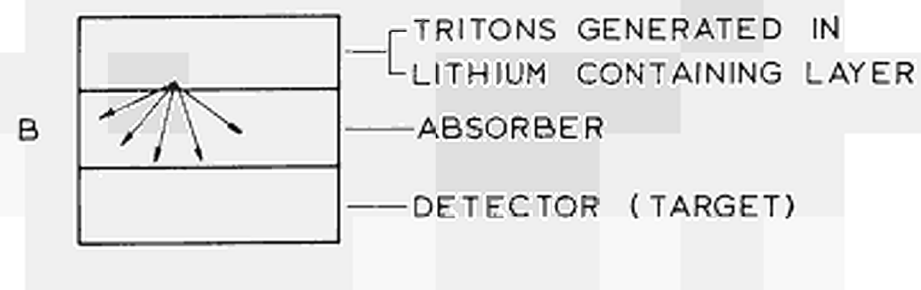
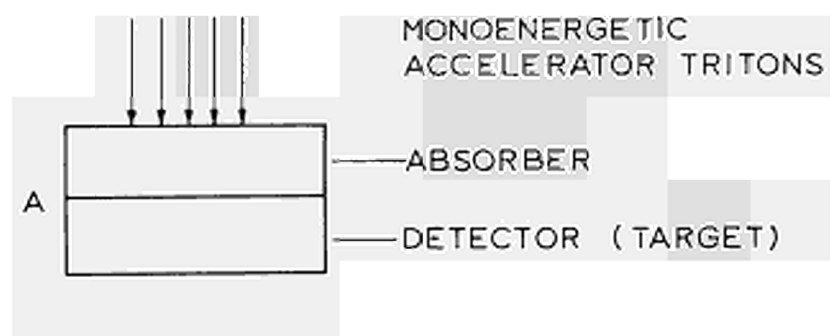
From equation (1) and (3) it is obvious that for calculating oxygen contents of unknown samples by comparison of activities with that induced in a standard no absolute ranges are required. Relative values satisfy. For most materials we take the range relative to that in aluminum. There are several ways for a determination of the relative differential ranges. Two of them, which are important for charged particle activation will be outlined below.

1) Differential ranges can be measured with the system depicted in fig. 4

An absorber foil is placed on top of a detector. In our case this detector is a foil of known oxygen content, such as Mylar. The fluorine-18 activity in the Mylar foil can be counted after irradiation (in most cases the fluorine-18 activity has to be separated chemically). With absorber foils of different thicknesses an absorption curve can be measured (see figure 5).

When applying this method to electrostatically generated tritons all tritons will lose the same amount of energy when passing through the foil thickness equal to  $\Delta R$  (see figure 4a). In the case of neutron generated tritons (see figure 4b) where tritons arrive at the absorber with varying energies and at different angles of incidence, the  $\Delta R$  passed is not equal for all tritons. The absorber thickness must be considered as a certain but unknown type of average value for a big range of  $\Delta R$ 's for different  $\Delta E$ 's. Because we have seen that every  $\Delta R$  may be used as basis for comparing activities, it seems also justified to use a certain average of  $\Delta R$  values for comparison of activities. Relative values of this average  $\Delta R$  will be identical to any other relative  $\Delta R$  or  $R$ . Of course this is only true if for all measurements the same lithium foil and identical Mylar foils are used.

Relative range values ( $\Delta R_i/\Delta R_{Al}$ ) for absorber materials can now in



theory be found by comparing the absorption curve for these materials including aluminum. In practice this is most easily done by comparing thicknesses which lead to equal activities in the detector.

This method of measurement proved to be a very accurate one. The main source of inaccuracy appeared to be the unevenness of the foils used.

We have measured for a number of metals and plastics the relative range in this way. The results are given in table 3. As there are practical objections against measuring  $\Delta R$  values for all materials it would be of interest to find a common rule for estimating such  $\Delta R$  values. In this respect the Bragg-rule which has been specified for  $\alpha$ -particles could be important. In table 4 values for  $\Delta R / A^{\frac{2}{3}}$  are given. They should be equal for all materials if Bragg's rule would be valid here. The table shows that this rule indeed can be used for the calculation of  $\Delta R$  values of elements ( $Z > 13$ ) with an accuracy of a few percent.

It should be realized that the technique described here will be less reliable for hydrogen containing materials as the  $\sigma$  versus  $R$  function of these compounds deviates somewhat as we have seen by calculating  $\sigma'$  values for polystyrene (see table 2).

2) Another approach takes use of homogeneous mixtures as depicted in figure 1a. If a triton during slowing-down meets different atoms it should be possible to express the total energy loss as a sum of the losses by interaction with the different atom species. This can be done by introducing the "atomic stopping power"

$$S_i = \frac{A_i}{R_i} \quad (6)$$

in which  $A_i$  is the weight of the atom responsible for interaction. The total stopping power  $S_{\text{mix}}$  can be found by means of an additivity rule

$$S_{\text{mix}} = \sum x_i S_i = \frac{\sum x_i A_i}{R_{\text{mix}}} \quad (7)$$

Values for the atomic stopping power combined with data for the composition can lead to values for  $R_{\text{mix}}$ .

We have measured the stopping power of hydrogen, carbon, nitrogen and oxygen in this way. A number of homogeneous mixtures with known amounts of lithiumnitrate, methylalcohol and a third component selected out of nine were used. By variation of the third component the amounts of hydrogen,

Table 3

Absorber and composition		$\Delta R^{\#}$
Polyethylene	85.5 % C 14.3 % H 0.2 % O	$0.570 \pm 0.008$
Polystyrene	91.38% C 8.08% H 0.54% O	$0.630 \pm 0.009$
Mylar	62.50% C 4.20% H 33.30% O	$0.703 \pm 0.010$
Aluminum	99.1 % Al 0.8 % Fe 0.1 % Si	$1.00 \pm 0.01$
Titanium	99.9 % Ti	$1.24 \pm 0.02$
Copper	99.99% Cu	$1.50 \pm 0.03$
Zirconium	99.5 % Zr	$1.80 \pm 0.03$
Palladium	99.5 % Pd	$1.94 \pm 0.03$
Silver	99.9 % Ag	$1.90 \pm 0.03$
Gold	99.99% Au	$2.64 \pm 0.04$

$^{\#}\Delta R_{Al}$  is assumed to be 1.00

carbon, nitrogen and oxygen in the mixture could be varied.

The induced activity in such a mixture will be proportional to the integral

$$\int_0^{R_t} \sigma(x) dx = \bar{\sigma}_a \cdot R_a \quad (8)$$

When it is assumed that  $\bar{\sigma}_a$  is equal for all mixtures, the ratio of the activities induced in different mixtures can be replaced by the ratio of the  $R_a$  values.

The stopping power of the elements have been calculated using formula (7). The calculations have been carried out by means of least squares using a computer. The range is here taken relative to carbon, so that the stopping power of carbon becomes 12.11. The results are given in table 5.

The assumption that  $\bar{\sigma}_a$  can be considered equal for all elemental constituents in organic materials is probably not completely right. Especially for hydrogen the  $\sigma$  versus  $R$  curve can be expected to be different. This would result in a deviation in the stopping power calculated for hydrogen.

#### COMPARISON WITH LITERATURE VALUES

It seems interesting to compare values for the relative ranges with data from the literature, either calculated or measured ones. Besides using relative differential ranges and relative total ranges, one can use data for stopping cross sections.

As we have seen the relative range

$$R_{rel(i)} = \frac{R_a(i)}{R_a(Al)} = \frac{\Delta R_i}{\Delta R_{Al}}$$

can be replaced by

$$\frac{(dE/dR)_{Al}}{(dE/dR)_i} \quad (9)$$

By substituting  $dE/dR = -N \cdot \epsilon$  and expressing  $\Delta R$  in  $\text{mg}/\text{cm}^2$  units we obtain

Table 4

Absorber	Z	A	$\Delta R/A^{\frac{1}{2}}$
Aluminum	13	26.98	1.93
Titanium	22	47.90	1.79
Copper	29	63.54	1.88
Zirconium	40	91.22	1.89
Palladium	46	106.40	1.88
Silver	47	107.87	1.83
Gold	79	196.97	1.88
Mean value			1.87
Standard deviation			2.5%

Table 5

Absorbing element	Stopping <sup>*</sup> power S	Standard deviation
Hydrogen	2.50	4.6%
Carbon	12.01	1.2%
Nitrogen	13.55	2.1%
Oxygen	14.26	1.8%

\*  $S_C$  is assumed to be 12.01

Table 6

	$R_{CH_2}$	$R_{CH}$	$R_{Ti}$
Present work	$0.570 \pm 0.008$	$0.630 \pm 0.009$	$1.24 \pm 0.02$
Whaling: survey measured stopping cross sections for 0.8 MeV protons	$0.572 \pm 0.014$	$0.637 \pm 0.016$	
Bishop: measured differential ranges 2.7-2.0 MeV tritons		$0.613 \pm 0.04$	
Williamson + Boujot: calculated stopping cross sections 0.8 MeV protons			1.36
Brandt: calculated differential ranges 2.7-2.0 MeV tritons		0.579	
Brandt: calculated total range 2.73 MeV tritons		0.555	
Rich + Madey: calculated total range for 3 MeV tritons	0.554	0.616	



Table 6 (continued)

	$R_{\text{Cu}}$	$R_{\text{Ag}}$	$R_{\text{Au}}$
Present work	$1.50 \pm 0.03$	$1.90 \pm 0.03$	$2.64 \pm 0.04$
Whaling: survey measured stopping cross sections for 0.8 MeV protons	$1.48 \pm 0.04$	$1.89 \pm 0.06$	$2.78 \pm 0.11$
Porat: measured differential range for $\alpha$ -particles at 3.7 MeV		$1.87 \pm 0.01$	$2.63 \pm 0.02$
Kahn: measured differential stopping power for 0.8 MeV protons	$1.49 \pm 0.03$		$3.36 \pm 0.10$
Baders data for stopping cross sections; extrapolated to 0.7 MeV protons	$1.52 \pm 0.03$		
Brandt: calculated differential ranges of 2.7-2.0 MeV tritons	1.39		
Whaling: calculated differential ranges of 0.35-0.30 MeV protons	1.51		2.89
Brandt: calculated total range 2.73 MeV tritons	1.36		
Bogaardt: calculated total range 3.65 MeV $\alpha$ -particles	$1.65 \pm 0.03$	$1.94 \pm 0.04$	$2.51 \pm 0.05$
Whaling: calculated total range 0.9 MeV protons	1.59		3.11
Rich + Madey: calculated total range 3 MeV tritons	1.30		

$$R_{\text{rel}}(i) = \frac{\xi_{\text{Al}} \cdot A_i}{\xi_i \cdot A_{\text{Al}}} \quad (11)$$

Besides data for tritons also data for protons and  $\alpha$ -particles at corresponding velocities can be used. The corresponding ranges in  $\text{mg}/\text{cm}^2$  for tritons are found by using formula (11) and (12)

$$R_{\text{tr}}(E) = 3 R_p(E/3) \quad (11)$$

$$= 3 R_\alpha(4E/3) - 0,75 \quad (12)$$

In table 6 the various data obtained are shown. It is clear from that table that values from differential ranges and values calculated from stopping cross sections agree far better with our data than data from other literature sources. Especially relative total ranges often show considerable differences. This will be the consequence of the deviations at the end of the track as has already been discussed.

In table 7 a comparison between our data and those calculated from relative stopping powers is given for hydrogen, nitrogen and oxygen. There is a good agreement within the limits of error, except for hydrogen. This confirms our argument that comparison of ranges in organic materials with those in other absorbers will not be very accurate.

#### ACCURACY OBTAINED IN PRACTICE

The accuracy which may be obtained in activation analysis using the calibration method demonstrated in this paper can be indicated by means of the next two figures.

In connection with a determination of the oxygen content in two different materials using the powder mixture system, we have determined two calibration lines.

Figure 6 shows the calibration line used for the determination of the oxygen content of reduced graphite oxide. Twenty-eight oxygen containing organic compounds were pulverized and intimately mixed with lithiumfluoride. After irradiation the fluorine-18 was chemically separated and counted. The ranges relative to carbon in the various compounds were calculated from our data for the stopping power of hydrogen, carbon, nitrogen and oxygen. These ranges varied from 0.86 to 1.03. The (standard) deviation of the individual measurements around the calibration line was found to be less

than 3 percent. This also includes the errors due to the preparation of the sample (mixing with lithiumfluoride), irradiation geometry, chemical separation and counting.

Another calibration line (figure 7) has been constructed in a similar way for a determination of the oxygen content of a technical aluminumfluoride. Eight inorganic compounds were taken as standards. Here the activities were measured non-destructively. For the calculation of some of the ranges we have used our data, for a few other elements range values were calculated from stopping cross section data specified in literature and for another group of elements the ranges were estimated using the Bragg-rule. The ranges in the different standards varied from 0.88 to 1.33. The (standard) deviation found amounted to 1.6 percent. Also here other sources of errors are included.

Table 7

	$S_H$	$S_N$	$S_O$
Present work	$2.50 \pm 0.15$	$13.5 \pm 0.4$	$14.3 \pm 0.3$
Reynolds' data for differential cross sections; extrapolated to 0.75 MeV protons	$3.05 \pm 0.10$	$13.3 \pm 0.4$	$14.6 \pm 0.4$
Whaling: survey measured stopping cross sections for 0.8 MeV protons	$3.01 \pm 0.10$	$13.2 \pm 0.4$	$14.7 \pm 0.4$

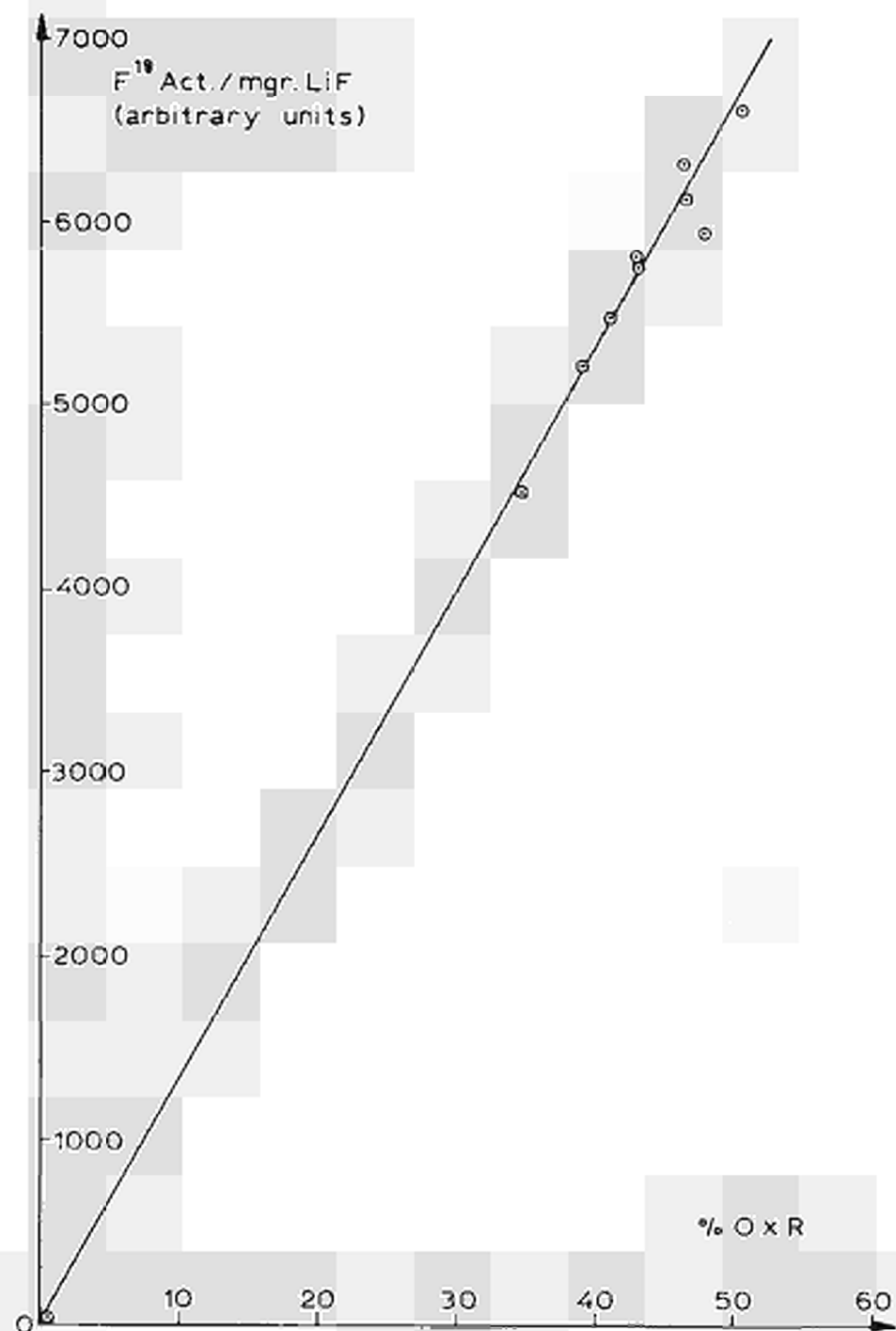


Fig. 6

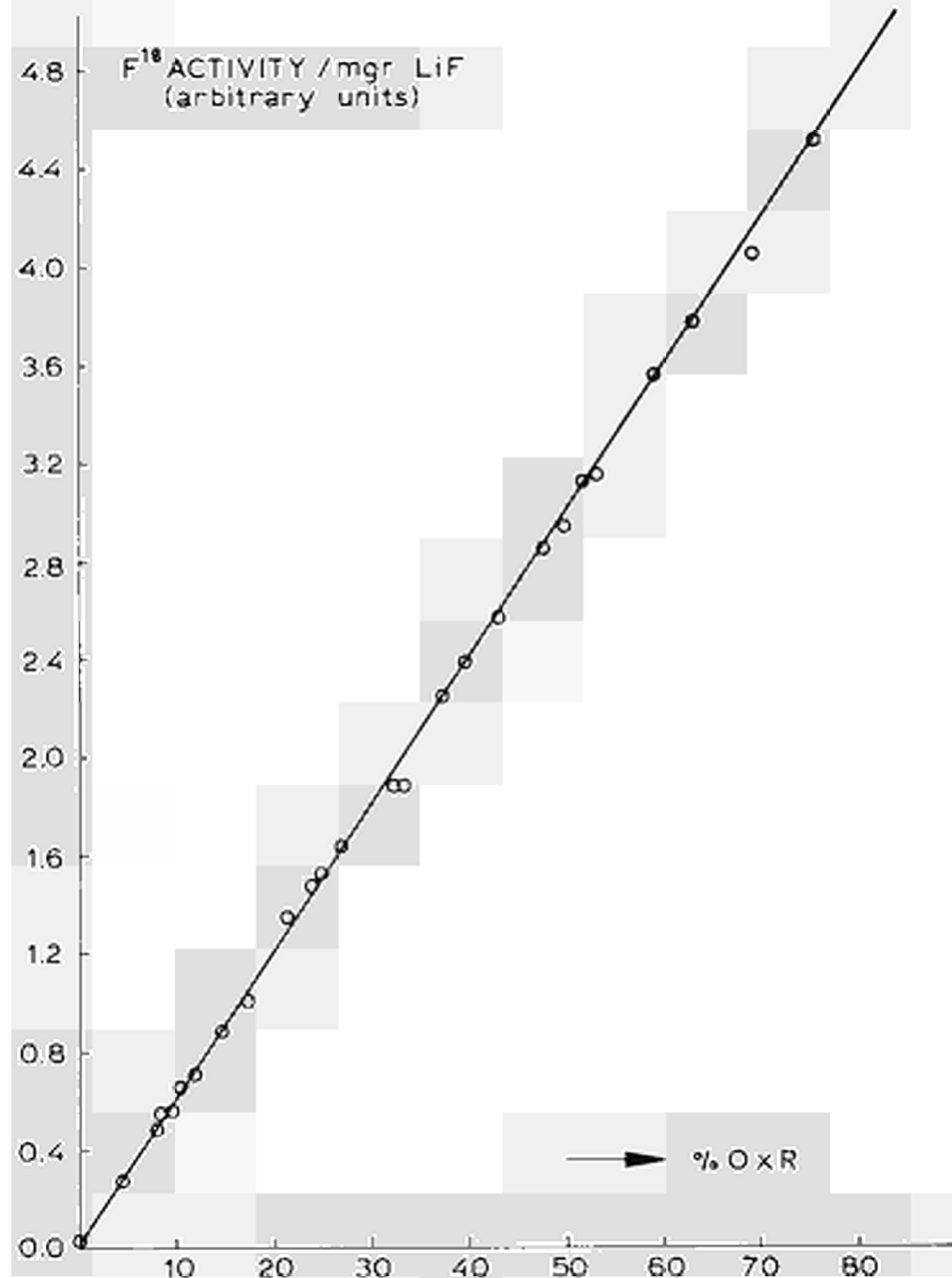


Fig. 7

## REFERENCES

- 1) A.A. Smales, Ann Repts. Chem. Soc. 46 (1949) 290
- 2) R.G. Osmond, A.A. Smales, Anal. Chim. Acta 10 (1954) 117
- 3) H.J. Born, P. Wilkniss, J. Appl. Rad. Isot. 10 (1961) 133
- 4) H.J. Sinn, D.C. Aumann, Makromolekulare Chemie 57 (1962) 105
- 5) R.F. Bailey, D.A. Ross, Anal. Chem. 35 (1963) 791
- 6) H.J. Born, N. Riehl, Angew. Chem. 72 (1960) 559
- 7) P. Wilkniss, Thesis München (1961)
- 8) P. Wilkniss, H.J. Born, J. Appl. Rad. Isot. 18 (1967) 57
- 9) W. Leonhardt, Kernenergie 5 (1962) 166
- 10) W. Leonhardt, Thesis Dresden (1962)
- 11) W. Leonhardt, Anal. Chim. Acta 32 (1965)
- 12) D.C. Aumann, H.J. Born, Radiochim. Acta 3 (1964) 62
- 13) N. Jarmie, Phys. Rev. 98 (1955) 41
- 14) R. Sherr, J.J. Floyd, Phys. Rev. 102 (1956) 242
- 15) W.N. Bishop, TID-14145 (1962)
- 16) H.A. Bethe, Ann. Physik 5 (1930) 325
- 17) W. Whaling, Handbuch der Physik, Band 34, Pag 193, Berlin 1958
- 18) C. Williamson, J.P. Boujot, CEA-2189 (1962)
- 19) W. Brandt, Res. Rep. Rad. Phys. Lab. Eng. Dep. Du Pont de Nemours, Wilmington Delaware, 1960
- 20) M. Rich, R. Madey, UCRL-2301 (1954)
- 21) K. Ramatavaram, D.I. Porat, J. Nucl. Instr. Meth. 4 (1959) 239
- 22) D. Kahn, Phys. Rev. 90 (1953) 503
- 23) M. Bader, R.E. Pixley, F.S. Mozer, W. Whaling, Phys. Rev. 103 (1956) 32
- 24) M. Bogaardt, Thesis Utrecht (1953)
- 25) H.K. Reynolds, D.N.F. Dunbar, W.A. Wenzel, Phys. Rev. 92 (1953) 742

## DISCUSSION

### Mr. ENGELMANN

Je voudrais donner un exemple d'application très spécifique. Il s'agissait pour nous de doser l'oxygène contenu dans un mélange eutectique de sels fondus. LiCl + KCl avec 45% de LiCl et 55% de KCl. Ces sels fondus sont utilisés pour la production de beryllium électrolytique de très haute pureté. Les teneurs en oxygène qui y sont tolérées sont donc extrêmement petites. De plus ces sels fondus sont très hygroscopiques, de sorte que la méthode décrite ci-dessous s'avère la seule qui permette de doser effectivement des traces d'oxygène d'une façon sûre.

Le mode opératoire de l'ensemble de l'analyse était le suivant :

#### 1.) Préparation des échantillons.

Une canne de quartz est introduite dans le bain sous atmosphère inerte, pour récupérer un échantillon. Scellé immédiatement aux deux extrémités la partie de cette canne plongée dans le bain constitue la prise qui sera irradiée dans les neutrons thermiques.

#### 2.) Dosage.

En même temps que cet échantillon nous irradiions un moniteur de flux sous forme d'une feuille de Cu contenant le cylindre de quartz. Préalablement un étalonnage a été effectué au moyen d'échantillons de LiCl et KCl contenant des quantités connues de CaO.

Le fluor 18 formé par la réaction  $^{16}\text{O}(t,n)^{18}\text{F}$  est séparé par distillation de l'azéotrope

$\text{H}_2\text{O} - \text{HF} - \text{H}_2\text{SiF}_6$  à  $135^\circ\text{C}$  et ensuite compté dans un ensemble fonctionnant avec un montage en coïncidence équipé de cristaux NaI (Tl) de 80 mm x 100 mm.

#### 3.) Résultats obtenus

Après avoir tracé la courbe d'étalonnage ci-dessus nous avons réalisé plusieurs dosages. Les teneurs déterminées étaient voisines de quelque ppm.

#### 4.) Limitation de la méthode.

La principale limitation provient de l'échauffement très important dû à la fission du  $^6\text{Li}$ . Dans un flux de  $6 \cdot 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup> sec il nous a été impossible d'irradier pendant plus de 3 minutes. Dans ces conditions expérimentales et pour un échantillon de 2 à 3 g nous estimons que la

quantité minimale dosable d'oxygène est de l'ordre d'une ppm.

Il est évident que si un système de refroidissement adéquat peut être conçu cette limite sera abaissée dans la mesure où des irradiations plus longues à égalité de flux ou plus courte avec un flux plus important sont faisables.

L'exemple ci-dessus est à notre avis un des rares où toutes les autres méthodes analytiques sont d'une application plus délicate et une utilisation de la réaction  ${}^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T.} {}^{16}\text{O}(t,n){}^{18}\text{F}$  permet effectivement de doser des traces d'oxygène.

Mr. DE GOEIJ

Thank you for your interesting information. I fully agree with you that the neutron induced triton activation might be of special use in cases where the lithium is already present in the sample and/or where other oxygen determinations fail.

In most cases where the triton activation is applied for an oxygen determination the sensitivity is limited by the blank value. This is due to the introduction in the sample of a lithium containing compound, which always contains some oxygen itself.

Because in your case the lithium is already present in the sample, it is the heat generation that sets a practical limit to the sensitivity. Cooling of the sample might be usefull or even necessary. Improvement of the heat transfer can already be achieved by simple means. For example, by using a hydraulic rabbit system instead of a pneumatic one or by using samples with a high surface to volume ratio. Finally, it is our experience that in respect to temperature rise in the sample an irradiation during a long time at a relatively low flux is to be preferred to an irradiation for a short period at a high flux.

Mr. ALBERT

Vous avez effectué un travail considérable sur l'application des irradiation par les Tritons produits en réacteur nucléaire par les neutrons thermiques. Cependant je crois qu'il y a une limitation pratique à ces dosages d'oxygène de surface. En effet vous êtes obligé d'irradier la surface du métal accolée à la plaquette contenant le FLi. Je ne pense pas que cette opération

puisse se faire sans risque sérieux de pollution de la surface étudiée. Pour éviter cet inconvénient, nous l'espérons, Monsieur BARRANDON étudie actuellement la possibilité de doser l'oxygène de surface en irradiant l'échantillon sous vide dans un faisceau de Tritons de 2 MeV (accélération dans un Van de Graaff). Ces expériences sont faites au C.R.N. du CMRS de Strasbourg Cronenbourg dans le service de Madame MAGNAC. Un premier article va paraître au Journal de Physique sur ce sujet.

Mr. DE GOEIJ

I mentioned in my answer to Mr. Engelmann in activation analysis with neutron induced tritons nearly always a blank value is involved. Although the lithium compound can be removed after irradiation, a part of the fluorine-18 activity of the lithium compound will reach the sample due to recoil effects.

In practice this effect shows to be the limitation of the sensitivity. With extreme care the blank value can be reduced to a low level (about 0.1 microgram oxygen / cm<sup>2</sup>) as has been shown by Leonhardt (ref. 11).

I agree with you that irradiation with tritons from a linear accelerator certainly has advantages. However, linear accelerators and cyclotrons for triton work are scarcely available contrary to nuclear reactors.

Mr. WILKNISS

I have worked with this method extensively myself and I believe that the experimental difficulties of its application using a reactor are tremendous. This may prohibit the use of the method at the very low surface oxygen concentrations where it would be interesting. I think the use of tritium accelerator would be better.

Mr. DE GOEIJ

I am familiar with your work, which has been a starting-point for me in a certain respect.

I am aware of the problems connected with the practical aspects of the neutron induced triton activation.



However, the intention of this paper is not so much the discussion of the practical problems involved in the triton activation as the discussion of the calculation of the integral cross section and the availability of range data.

Nevertheless, I would like to make two comments in answer to your questions:

First, under certain circumstances it is possible to determine very small quantities of surface oxygen with the neutron induced triton activation. During the last few months we carried out a determination of the oxidation layer on polyethylene. This layer showed an oxygen content in the order of 0.07 microgram / cm<sup>2</sup>. This amount is equal to nearly two monolayers of O<sub>2</sub>.

Secondly, activation analysis is associated with trace element analysis in general. However, activation analysis can also be very successful in the percentage range. And this is especially true for the case of oxygen. A year ago we analysed the oxygen content (about 3%) of aluminiumfluoride samples. This matrix is hardly accessible for conventional oxygen determinations. Activation analysis with fast neutrons inducing an (n,p) reaction fails here due to the presence of fluorine, interfering by an (n,α) reaction.

Mr. KUIN

You also can do the reverse, i.e. in oxides and glasses you can determine lithium with this method.

Mr. DE GOEIJ

Yes, I am familiar with this technique. It has been described in detail by Born and Aumann (ref. 12) and we use this method for the determination of lithium-6.

However, it must be said that this method is not fully reliable for the determination of the isotopic mixture.

Isotopic ratios of some elements have been influenced on purpose in recent years on large scale with the aim of preparing samples enriched in certain isotopes. The result will be that, besides the expensive enriched mixture, the depleted mixture is also sold and possible without adequate warning that the product concerned is of a different isotopic composition. This danger has come to our attention in the course of the investigation of a lithium

alloy, where the results of the activation analysis were quite different from those of the classical flame-photometric determination. Depletion factors for lithium-6 ranging from 0.8 to 0.4 have been found <sup>26)</sup>.

---

<sup>26)</sup> J.J.M. de Goeij, J.P.W. Houtman, J.B.W. Kanij, *Radiochim. Acta*  
5 117 (1966)

SUR LA DETERMINATION DE FAIBLES QUANTITES  
D'OXYGENE ET DE CARBONE PAR ACTIVATION DANS LES  
PHOTONS  $\gamma$  ET LES PARTICULES  $\alpha$

Ch. ENGELMANN, B. FRITZ, J. GOSSET, P. GRAEFF  
M. LOEUILLET

C.E.A. France - C.E.N. Saclay

Abstract

Recently obtained results are communicated, relating to the assaying of oxygen and carbon by activation with gamma photons and alpha particles. They concern the chemical separation methods developed in our laboratory, the smallest assayable contents and the nuclear interferences present which we have studied.

We particularly stress:

- (a) the assaying of oxygen in high-purity silicon by activation with alpha particles;
- (b) the assaying of carbon in nickel by irradiation in gamma photons.

The contents determined by our methods situated in the  $10^{-6}$  -  $10^{-5}$  mass range are compared with those obtained by mass spectrometry on the same materials.

In conclusion, we quote a number of examples to show the potentialities of non-destructive analysis of oxygen and carbon in ultra-pure silicon by activation with alpha particles, with mass contents of  $10^{-7}$  -  $10^{-6}$

## I - INTRODUCTION -

En principe, pour déterminer l'oxygène et le carbone, on peut activer soit dans les photons  $\gamma$  soit dans les particules  $\alpha$ . En général, d'une façon intrinsèque, l'activation aux particules chargées conduit à des sensibilités bien meilleures. Mais le principal avantage des photons  $\gamma$  est leur pénétration relativement grande. Leur intérêt spécifique à ce point de vue a déjà fait l'objet d'une analyse dans une précédente publication [ 1 ]. Rappelons que les réactions nucléaires d'interférences sont éliminables par un choix judicieux de l'énergie maximale. Ce qui n'est pas le cas pour les particules  $\alpha$  comme nous le verrons plus loin.

Le principal obstacle à l'utilisation systématique des photons  $\gamma$  pour doser l'oxygène, vient de la très courte période de l'isotope produit,  $^{15}\text{O}$   $T_{1/2}$  2,1 minutes. L'extraction de l'oxygène par fusion réductrice semble être une solution, sinon générale, du moins pour de nombreux cas. Pour le silicium par exemple, cette méthode s'avère d'un emploi très délicat. Encore n'est-il pas exclu que d'importants progrès pourraient être faits pour la rendre applicable. Toujours est-il que dans l'attente de cette possibilité éventuelle, l'oxygène peut être dosé dans cet élément en activation dans les particules chargées. L'analyse pourra d'ailleurs être non destructive pour des teneurs supérieures à  $10^{-6}$ .

Quant au carbone, la méthode de séparation du carbone 11 par fusion oxydante donne d'excellents résultats, de sorte que nous préférons déterminer cet élément par activation dans les photons  $\gamma$ . La perte de sensibilité qui en découle nullement gênante d'ailleurs pour les teneurs considérées étant largement compensée par les nombreux avantages de ce mode d'irradiation.

## II - ACTIVATION DANS LES PHOTONS $\gamma$ -

### A. Généralités

Le principe de la méthode est simple. Par irradiation dans les photons  $\gamma$  d'énergie supérieure à une vingtaine de MeV, oxygène 16 et carbone 12 sont partiellement transformés en oxygène 15 et carbone 11 par réaction ( $\gamma$ , n), de périodes respectives 2,1 et 20,3 minutes.

Dans certains cas très particuliers le dosage non destructif de ces deux éléments est possible [2]. Dans tous les autres, il faut procéder à la séparation chimique de  $^{15}\text{O}$  et  $^{11}\text{C}$ . L'activation de la matrice et des autres impuretés peuvent en effet être telles, que tout comptage sélectif des rayonnements émis par ces deux isotopes est irréalisable.

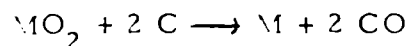
Les durées d'irradiation sont de 5 et 20 minutes respectivement pour les dosages d'oxygène et de carbone. L'instabilité du faisceau en intensité et position, impose l'irradiation simultanée d'un moniteur de flux. On peut aussi utiliser la technique de l'étalon interne. C'est-à-dire se référer à l'activité induite dans la matrice pour calculer les teneurs. Dans ce cas, néanmoins, il est indispensable d'effectuer les irradiations à une énergie très supérieure à celle du maximum de la résonance géante de la réaction ( $\gamma$ , n). En effet, dans ces conditions, les activités induites varient exponentiellement en fonction de l'énergie maximale. L'exposant étant sensiblement le même pour tous les éléments. De sorte que s'il y a un glissement accidentel de l'énergie, l'élément matrice et l'oxygène ou le carbone subissent une égale influence. Le rapport des activités induites n'est donc pas modifié.

Pour utiliser cette méthode, il faudra ainsi irradier avec des photons  $\gamma$  produits par des électrons d'énergie supérieure à 35 MeV. Mais alors une limitation intervient, imputable à l'existence de réactions nucléaires parasites qui créent les mêmes isotopes à partir d'autres impuretés et dont l'importance croît rapidement avec l'énergie. L'aspect quantitatif de ce problème sera examiné ci-dessous.

#### B. Dosage de l'oxygène avec séparation chimique de $^{15}\text{O}$

La période de l'oxygène 15 est de 2,1 minutes. La séparation doit donc être faite en quelques minutes. L'appareillage utilisé est schématiquement représenté figure 1.

L'échantillon après une irradiation de 5 minutes, est très soigneusement décapé dans trois solutions successives (par exemple 20% HF + 80%  $\text{HNO}_3$ ), séché et introduit dans le creuset de graphite. Par chauffage à induction il est porté à une température supérieure à 2000°C. L'oxygène est alors extrait selon la réaction symbolique:



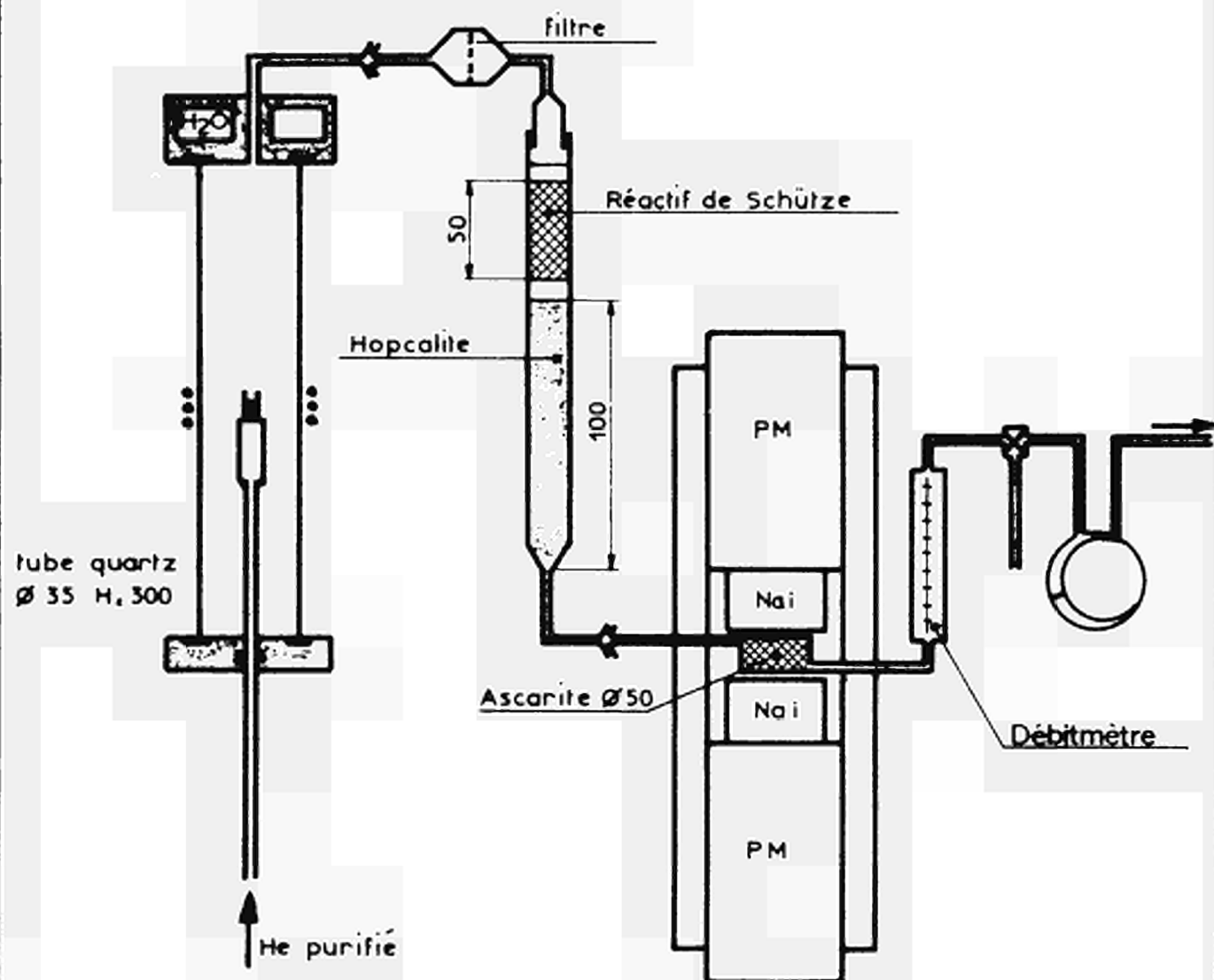
L'oxyde de carbone ainsi formé est oxydé en gaz carbonique qui est lui-même piégé sur de l'ascarite directement disposé entre deux compteurs à scintillations NaI (11) de 80 mm x 100 mm chacun. L'oxygène 15 étant un émetteur  $\beta^+$  on détecte en effet les deux  $\gamma$  d'annihilation émis à 180°. Un analyseur d'amplitude SA 40 B de 400 canaux est utilisé en multi-échelle. Il est précédé de sélecteurs monocanaux calés sur le pic à 0,51 MeV. Le gaz vecteur est de l'hélium purifié, le débit 6 litres par minute. On peut tout aussi bien employer de l'argon. L'oxydation du CO en  $\text{CO}_2$  est obtenu par l'action du réactif de Schutze (pentoxyde d'iode dispersé sur du silicagel). Remarquons que NO est également oxydé en  $\text{NO}_2$ . L'azote moléculaire dégagé n'a aucune importance puisqu'il n'est pas retenu par le

piège d'ascarite. L'hopcalite ( $\text{MnO}_2$ ) a pour but de poursuivre l'oxydation des gaz et simultanément de piéger les oxydes d'azote de phosphore et le fluor, qui pourraient perturber les comptages.

Contrairement à ce que l'on aurait pu croire, l'oxygène inactif contenu dans le creuset de graphite et le gaz vecteur a une très grande incidence parasite. En effet, l'expérience montre qu'il se combine au carbone 11 de l'échantillon pour former  $^{11}\text{CO}$  qui est naturellement oxydé et piégé au même titre que le  $\text{C}^{15}\text{O}$ . De sorte que si les teneurs en carbone sont très élevées (exemple acier) comparativement à celles en oxygène, il peut arriver que l'on récupère sur l'ascarite à la fois les deux gaz carboniques  $^{11}\text{C}^{16}\text{O}_2$  et  $^{12}\text{C}^{15}\text{O}^{16}\text{O}$  (la probabilité d'avoir  $^{11}\text{C}^{15}\text{O}^{16}\text{O}$  ou  $^{12}\text{C}^{15}\text{O}_2$  est certainement insignifiante).

Indépendamment de l'élimination partielle ou complète de cet oxygène extérieur, on pourra toujours, pour réduire cet effet parasite, irradier à des énergies voisines du seuil de la réaction  $^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$ , de sorte qu'il n'y a pas une impossibilité systématique de la méthode.

BAKER [3] qui étudie lui aussi les séparations de l'oxygène 15 et du carbone 11 utilise le phénomène d'échange isotopique se produisant dans un four à oxyde de cuivre vers  $1000 - 1100^\circ\text{C}$ , pour purifier intégralement son oxygène 15. L'inconvénient de cette méthode est que l'on perd beaucoup de temps pour récupérer le  $\text{CuO}$  actif en  $^{15}\text{O}$ . Ainsi, BAKER indique que son premier comptage a lieu 10 minutes après la fin de l'irradiation alors qu'avec le dispositif de la figure 1, il faut approximativement 5 minutes.



SCHEMA DE L'INSTALLATION DE FUSION REDUCTRICE UTILISEE POUR  
LA SEPARATION DE  $^{15}\text{O}$

Fig. 1



Par exemple, la courbe de décroissance obtenue avec un échantillon de zirconium contenant peu de carbone est représentée figure 2, et à titre de comparaison celle d'un acier inoxydable figure 3.

Répetons-le, en irradiant à des énergies inférieures à 30 MeV, cet effet peut être minimisé. Le plus intéressant évidemment, serait de disposer d'un accélérateur ayant une forte intensité de faisceau vers 20 MeV, de sorte que le carbone n'est pratiquement plus activé compte tenu du voisinage de son seuil, mais que la perte d'activation sur l'oxygène résultant de la diminution d'énergie soit compensée par l'augmentation du courant.

Pour vérifier notre méthode dans le cas du fer, nous avons irradié de l'acier inoxydable analysé par les laboratoires de l' I. R. S. I. D. , contenant  $205 \pm 10$  ppm d'oxygène. Une dizaine d'essais ont donné une valeur moyenne de  $196 \pm 20$  ppm. L'accord est donc excellent. Des expériences sont actuellement en cours pour poursuivre ces vérifications avec d'autres métaux et surtout à des teneurs plus faibles voisines de 1 ppm.

En fait, il s'agit d'une simple transposition de la fusion réductrice classique à l'analyse par activation. Les limitations sont donc principalement celles de cette méthode. En particulier, l'extraction complète de l'oxygène demande un four à induction très puissant ( $> 10$  KW) et l'utilisation de bains adaptés à chaque cas pour améliorer le rendement et surtout la reproductibilité .

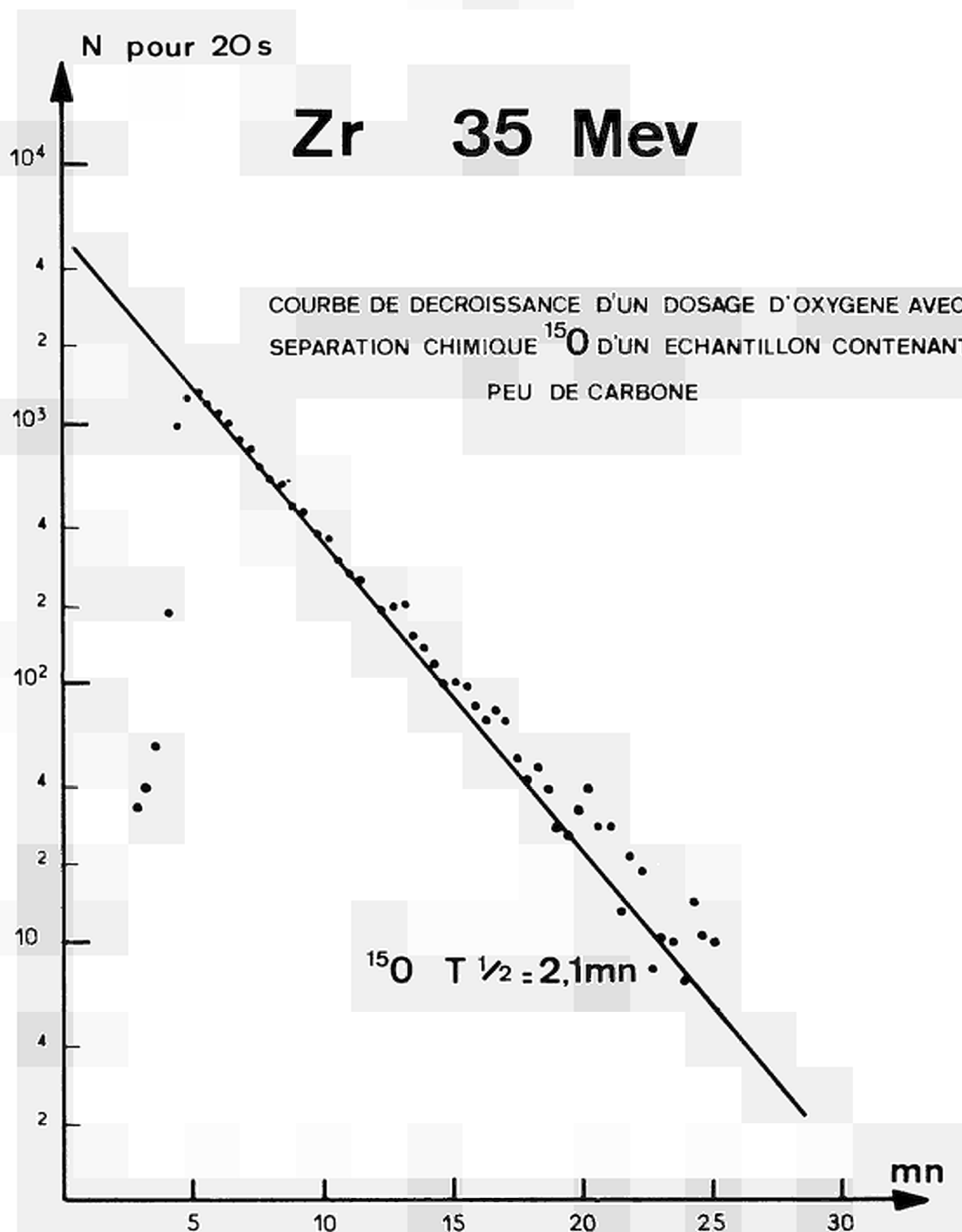


Fig. 2

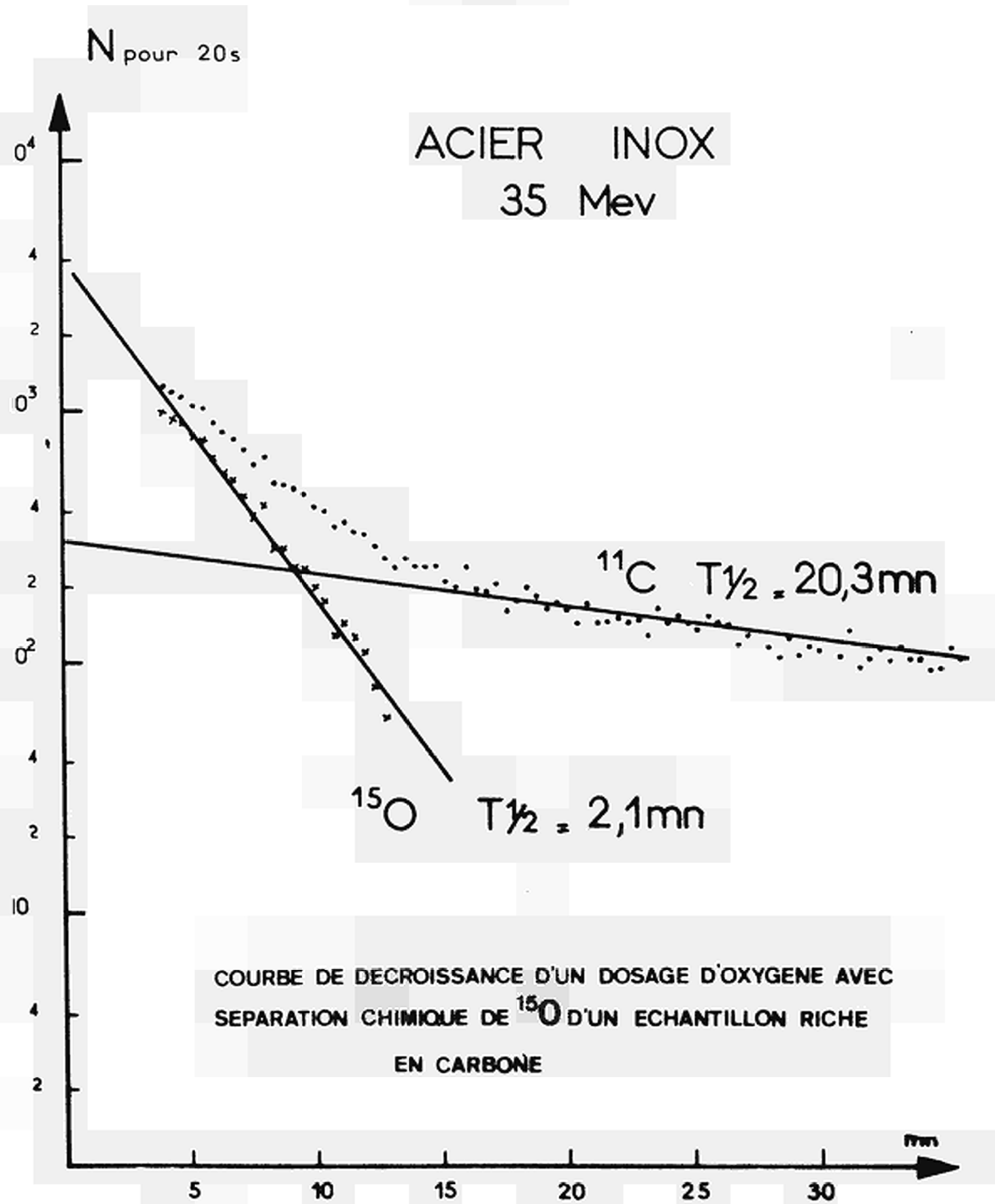


Fig.3

### C. Dosage du carbone avec séparation chimique de $^{11}\text{C}$

L'échantillon est irradié pendant 20 minutes, des moniteurs en graphite sont placés de part et d'autre. On peut aussi, moyennant un étalonnage préalable, utiliser la méthode de l'étalon interne, à condition d'irradier à plus de 35 MeV.

Il est ensuite très soigneusement décapé comme ci-dessus, séché, puis introduit dans un creuset contenant pour un échantillon de 1 g, 20 à 30 grammes de fondant. Le carbone  $^{11}\text{C}$  est en effet séparé par une fusion oxydante. Comme fondant, notre choix s'est fixé sur celui préconisé par JAUDON et al [4].

Ce fondant est constitué par un mélange de 87,5%  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  + 12,5%  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Les deux constituants intimement mêlés sont préfondus à 800°C et aboutissent à la formation d'un verre jaune foncé assimilable au borate de plomb ( $\theta_f \approx 700^\circ\text{C}$ ). Le mélange liquide est directement versé dans les creusets et quasi immédiatement prêt à l'emploi. Les calculs théoriques indiquent que 8 g de ce mélange sont nécessaires à oxyder 1 g d'échantillon. Ce fondant se révèle d'un maniement très simple, et son domaine d'emploi semble vaste. Nous l'avons par exemple utilisé pour Si et Ge.

L'appareillage chimique est le même que celui de la figure 1 sauf le four et le creuset. Le chauffage à induction par couplage direct sur le fondant n'est en effet possible qu'à des fréquences  $> 5$  MHz. La puissance du générateur est de 4 KW. La réaction sur le fondant ne débute qu'à 700°C on ajoute comme igniteur 1 g environ de grenaille de fer et une centaine de mg de SiC qui servent d'entraîneur chimique. La fusion vers 1000°C dure 5 minutes, les gaz extraits sont transportés dans l'appareillage par un courant d'argon. Il est à noter que l'argon peut être aisément

ment remplacé par de l'hélium, de l'azote, voire de l'oxygène. Le rôle des diverses parties du circuit est le même que celui déjà décrit à propos de la séparation de l'oxygène 15. Comme dans ce dernier cas, le  $\text{CO}_2$  final, mais cette fois-ci actif en  $^{11}\text{C}$ , est piégé sur de l'ascarite directement placé entre les deux compteurs. Avec ce mode opératoire la pureté radiochimique du  $\text{CO}_2$  est excellente. Nous avons naturellement et pour les mêmes raisons, du  $\text{CO}_2$  actif en oxygène 15, mais le rapport des périodes  $^{15}\text{O}$  sur  $^{11}\text{C}$  est tel que cet élément ne perturbe d'aucune façon les analyses.

A titre de vérification, nous avons irradié du nickel contenant 6 ppm de carbone, dosé par spectrométrie de masse. Par activation, nous avons trouvé pour un ensemble de dix essais une valeur moyenne de  $5 \pm 0,8$  ppm. La concordance des résultats est donc très bonne. D'autres expériences ont été faites avec de la grenaille de fer fournie par l'IRSID. Il s'agissait de déterminer la reproductibilité pour les séparations. Là aussi, sur plus de dix essais la concordance des résultats était meilleure que 10% puisque la valeur moyenne de l'ensemble était de  $190 \pm 16$  ppm. La teneur annoncée par l'IRSID étant de 202 ppm.

#### D. Réactions nucléaires d'interférences

Le carbone 11 comme l'oxygène 15 peuvent être obtenus à partir d'autres éléments que le carbone et l'oxygène. D'où l'existence d'interférences d'origine nucléaire. Heureusement les seuils de ces réactions parasites sont supérieurs de plusieurs MeV à ceux des réactions qui nous intéressent sur le plan analytique, de sorte qu'il est toujours possible de s'en affranchir complètement si besoin est.

Dans le tableau I, nous avons porté les réactions d'interférences les plus importantes. Il en existe de nombreuses autres, mais leurs seuils sont très supérieurs, de sorte que dans le domaine d'énergie que nous explorons elles n'introduisent que des erreurs de second ou troisième ordre par rapport à celles que nous indiquons.

Nous avons déjà étudié les deux premières  $^{14}\text{N}(\gamma, t)^{11}\text{C}$  et  $^{16}\text{O}(\gamma, \alpha n)^{11}\text{C}$  qui interviennent dans les dosages de carbone. Quant aux deux suivantes, des expériences sont en cours.

La figure 4 traduit graphiquement les résultats que nous avons obtenus. En abscisse, on trouve l'énergie du faisceau d'électrons, en ordonnée les rapports entre les activités spécifiques en carbone 11 imputables respectivement au carbone 12 et à l'azote ou l'oxygène. De sorte que les ordonnées correspondent aussi aux quantités d'azote ou d'oxygène qui donnent la même activité qu'une unité de carbone. Des valeurs numériques de ces rapports

$$\frac{{}^{11}\text{C}_\text{C}}{{}^{11}\text{C}_\text{O}} \quad \text{et} \quad \frac{{}^{11}\text{C}_\text{C}}{{}^{11}\text{C}_\text{N}}$$

sont données dans le tableau II.

Ces résultats montrent qu'en dessous de 30 MeV, elles sont négligeables pour des échantillons contenant des quantités normales d'azote, de carbone et d'oxygène. Si ces teneurs sont du même ordre de grandeur, on peut même irradier au delà de 35 MeV. Compte tenu du fait que les réactions parasites relatives aux dosages d'oxygène sont déjà complexes, les conclusions auxquelles on doit arriver seront certainement les mêmes à peu de choses près.

TABLEAU I

Caractéristiques des principales réactions photonucléaires

Elément à doser	Réaction nucléaire utilisée pour le dosage	Seuil en MeV	Principales réactions nucléaires d'interférences	Seuil en MeV	Périodes radioactives
C	$^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$	18,7	$^{14}\text{N}(\gamma, t)^{11}\text{C}$	22,7	20,3 mn
			$^{16}\text{O}(\gamma, \alpha n)^{11}\text{C}$	26	"
O	$^{16}\text{O}(\gamma, n)^{15}\text{O}$	15,7	$^{19}\text{F}(\gamma, t)^{15}\text{O}$	27,4	2,1 mn
			$^{20}\text{Ne}(\gamma, \alpha n)^{15}\text{O}$	20,4	"

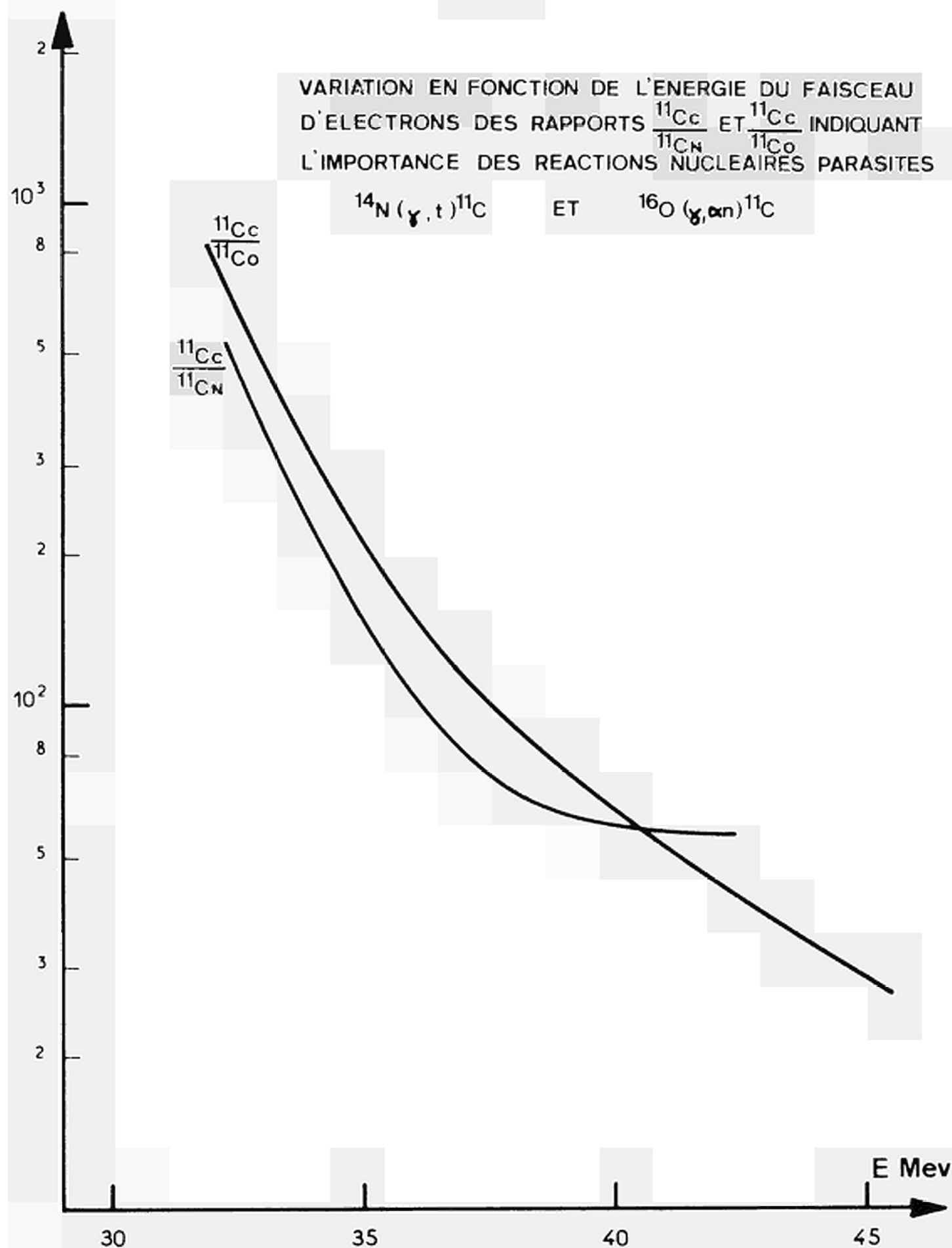


Fig. 4



TABLEAU II

Valeurs des quantités d'azote et d'oxygène en  $\mu\text{g}$ ,  
donnant la même activité en carbone 11 que 1  $\mu\text{g}$  de carbone

Energie du faisceau d'électrons	$\mu\text{g}$ d'oxygène	$\mu\text{g}$ d'azote
30 MeV	> 6000	> 2000
35 "	680	150
40 "	180	60
45 "	90	

TABLEAU III

Quantités minimales d'oxygène et de carbone  
déterminables par activation, pour une intensité moyenne du  
faisceau d'électrons de 100  $\mu\text{A}$

Energie du faisceau d'électrons	Quantités minimales déterminables	
	Carbone	Oxygène
30 MeV	$2 \cdot 10^{-8} \text{ g}$	$5 \cdot 10^{-8} \text{ g}$
40 MeV	$0,5 \cdot 10^{-8} \text{ g}$	$2 \cdot 10^{-8} \text{ g}$
50 MeV	$0,2 \cdot 10^{-8} \text{ g}$	$0,7 \cdot 10^{-8} \text{ g}$

### E. Quantités minimales déterminables

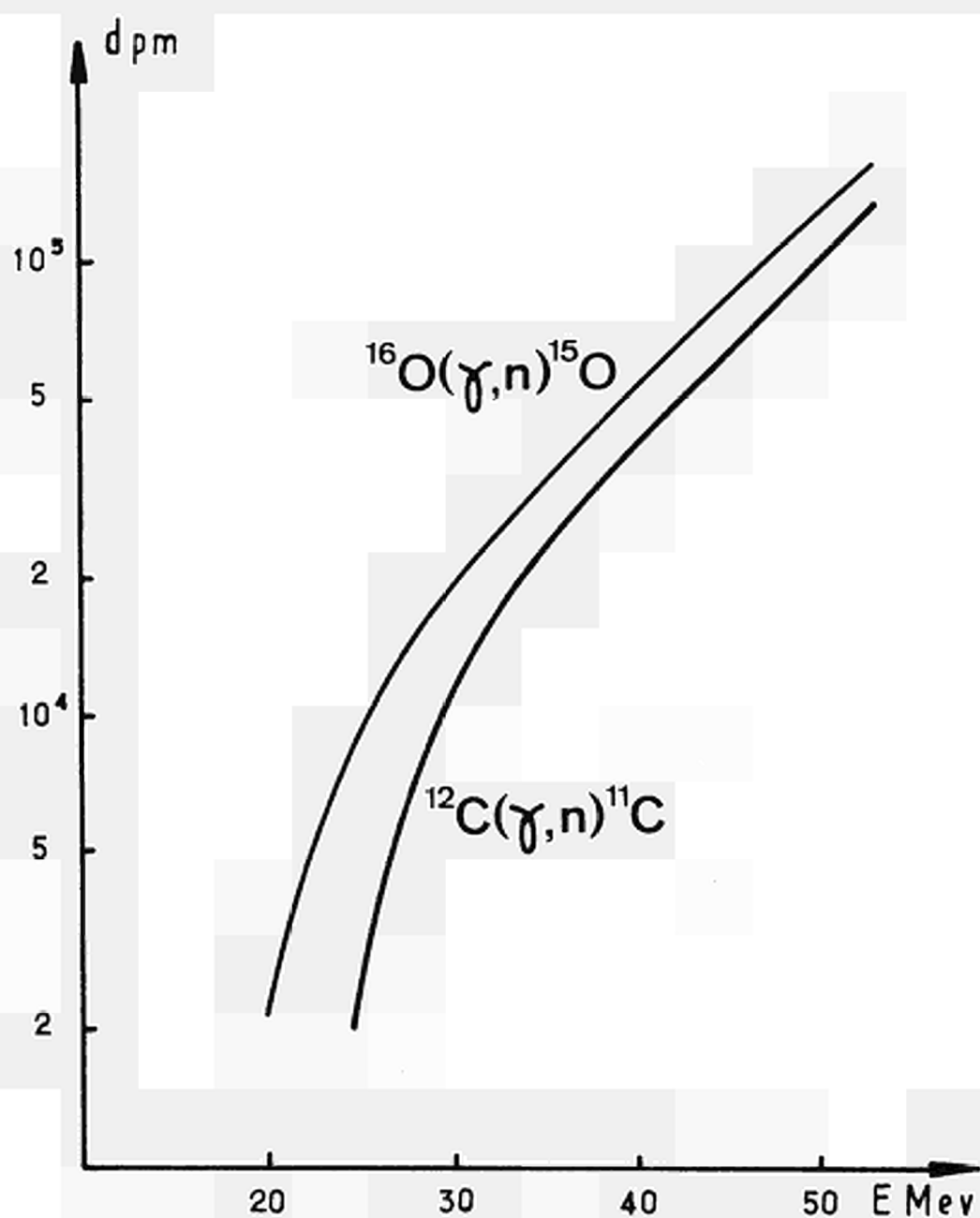
Les quantités minimales déterminables d'oxygène et de carbone que nous indiquons dans le tableau III tiennent compte de la durée des séparations chimiques. Nous supposons de plus que le nombre de coups au moment de la mesure est de 10 par minute avec une installation ayant une efficacité de détection de 10% et que l'intensité moyenne du faisceau d'électrons est de  $100 \mu A$ , que les durées d'irradiation sont celles indiquées précédemment, 5 minutes pour l'oxygène et 20 minutes pour le carbone. Les échantillons sont supposés placés à 5 mm derrière la cible de Pt d'épaisseur 6 mm.

Ces valeurs montrent nettement que la sensibilité est meilleure aux grandes énergies. De sorte qu'il est toujours intéressant d'irradier à l'énergie maximale compatible avec l'importance des erreurs apportées par les réactions nucléaires parasites.

Si par exemple il s'agit de doser l'oxygène et le carbone dans un matériau de très grande pureté, il y a de fortes chances que les teneurs des divers éléments C, N, O, F et Ne sont du même ordre de grandeur, de sorte qu'une irradiation à 45 ou 50 MeV est concevable en apportant les corrections nécessaires au résultat final pour tenir compte de ces réactions parasites.

Quant aux échantillons pour lesquels les hypothèses ci-dessus ne sont plus valables, le tableau III montre que déjà à 30 MeV les quantités minimales dosables sont très petites pour qu'il soit possible de satisfaire la plupart des problèmes analytiques posés.

La variation en fonction de l'énergie du faisceau d'électrons des activités spécifiques induites dans le carbone et l'oxygène, irradiés dans les mêmes conditions expérimentales que ci-dessus est représenté figure 5.



VARIATION EN FONCTION DE L'ENERGIE DU FAISCEAU  
D'ELECTRONS DES ACTIVITES SPECIFIQUES INDUITES  
DANS LE CARBONE ET L'OXYGENE POUR  $I = 100\mu\text{A}$

FIG. 5

### III - ACTIVATION DANS LES PARTICULES $\alpha$ -

#### A. Généralités

Ce sont des chercheurs japonais [5] qui les premiers préconisèrent l'utilisation des particules  $\alpha$  pour doser l'oxygène et le carbone dans le silicium.

Peu de temps après, nous nous sommes également intéressés à l'activation par les particules  $\alpha$ . Notre premier travail consistait à trouver une méthode de calcul, applicable d'une façon générale à l'analyse par activation aux particules chargées. C'est ainsi que nous avons introduit la notion "d'épaisseurs équivalentes" [6][7].

Dès nos premières expériences, nous avons constaté qu'il existe des réactions d'interférences dont les seuils sont inférieurs à ceux sur l'oxygène et le carbone. Principalement sur le fluor et le béryllium. Par quelques irradiations préliminaires, nous avons pu indiquer [7] qu'avec des  $\alpha$  de 44 MeV, le fluor s'active environ deux fois moins que l'oxygène et le béryllium deux fois moins que le carbone. Plus récemment DEYRIS [8] a repris ces expériences et montré qu'effectivement 1 ppm de fluor donne la même activité qu'un ppm d'oxygène.

Parallèlement aux expériences décrites ci-dessous, nous avons étudié l'interférence de l'azote dans les dosages d'oxygène par suite de la réaction  $^{15}\text{N}(\alpha, n)^{18}\text{F}$ . Nos résultats montrent que pour 1 ppm d'oxygène on a la même activité en fluor 18 que pour 500 ppm d'azote ( $E_\alpha$  42 MeV) de sorte que l'influence de cette impureté est moindre que celle du fluor.

DEYRIS, dans son travail de thèse, mentionne d'autres réactions nucléaires donnant du fluor 18 par irradiation dans les  $\alpha$ . Certaines de ces réactions ainsi que les valeurs des seuils sont indiquées dans le tableau IV. Elles sont fort nombreuses et montrent que les particules  $\alpha$  doivent être utilisées avec beaucoup de prudence pour doser l'oxygène.

B. Application au dosage de l'oxygène dans du silicium de très haute pureté

Tous les échantillons ont été irradiés pendant 30 minutes par des  $\alpha$  de 42 MeV. L'intensité du faisceau était de quelques  $\mu A$ . Devant chaque échantillon, nous avons placé une feuille mince d'or (épaisseur 5  $\mu$ ) qui nous servait de moniteur de flux. Pour calculer les teneurs, nous avons irradié de la même façon des étalons de  $SiO_2$ . TOUSSET et al [9] dans leur analyse mathématique démontrent en effet que les épaisseurs équivalentes sont proportionnelles aux "parcours efficaces" des particules  $\alpha$ . De sorte qu'en pondérant les activités fluor 18 du  $SiO_2$  et de l'échantillon par celles de leurs moniteurs, on a la relation très simple suivante :

$$(1) \text{ Teneur } O_2 \text{ dans éch.} = \frac{\text{Act. } ^{18}F \text{ éch.}}{\text{Act. } ^{18}F \text{ ét.}} \times \frac{\text{Parc. } \alpha \text{ ét.}}{\text{Parc. } \alpha \text{ éch.}} \times \text{teneur } O_2 \text{ ét.}$$

Il s'agit naturellement des "parcours efficaces" et non totaux. Le parcours efficace correspond à la perte d'énergie  $E_\alpha - E_s$ ,  $E_\alpha$  étant l'énergie des  $\alpha$ ,  $E_s$  la valeur du seuil.

Comme les parcours dans Si et  $O_2$  sont très voisins, celui du  $SiO_2$  s'obtient par interpolation et la précision est largement suffisante pour mener ces calculs de teneurs.

TABLEAU IV

Quelques réactions nucléaires donnant  
du fluor 18 par irradiation dans les particules  $\alpha$

Réactions nucléaires	Seuils
$^{15}\text{N} (\alpha, n) ^{18}\text{F}$	8,1 MeV
$^{16}\text{O} (\alpha, d) ^{18}\text{F}$	20,4 "
$^{19}\text{F} (\alpha, \alpha n) ^{18}\text{F}$	12,6 "
$^{23}\text{Na} (\alpha, ^9\text{Be}) ^{18}\text{F}$	22,7 "
$^{25}\text{Mg} (\alpha, ^{11}\text{B}) ^{18}\text{F}$	23,6 "
$^{27}\text{Al} (\alpha, ^{13}\text{C}) ^{18}\text{F}$	21,5 "
$^{29}\text{Si} (\alpha, ^{15}\text{N}) ^{18}\text{F}$	23,3 "
$^{31}\text{P} (\alpha, ^{17}\text{O}) ^{18}\text{F}$	24,9 "

Après irradiation les échantillons sont décapés dans trois solutions successives (20%  $\text{HNO}_3$  + 80% HF) et dissout dans le même type de mélange si l'analyse est destructive. Le fluor 18 est alors séparé par distillation de l'azéotrope  $\text{H}_2\text{O}$ -HF- $\text{H}_2\text{SiF}_6$  à  $135^\circ\text{C}$ . Cette méthode très classique est décrite dans tous les traités de chimie analytique.

L'activité du fluor 18 est comptée de même que celle du moniteur d'or, d'où l'on déduit finalement tous les termes nécessaires aux calculs des teneurs par la relation (1).

Remarquons, comme nous l'avons d'ailleurs déjà signalé [10], que le dosage de l'oxygène dans du silicium de très haute pureté peut être non destructif. Après décapage, l'échantillon est alors introduit directement entre les deux compteurs détectant les  $\gamma$  d'annihilation des  $\beta^+$  émis par  $^{18}\text{F}$ .

#### Remarque

Dans la relation (1) ci-dessus interviennent des termes de la forme

$$\frac{\text{Activité du fluor 18}}{\text{Parcours des } \alpha}$$

Or on sait que pour les monocristaux, si certaines conditions géométriques très strictes entre la direction des particules incidentes et les plans réticulaires du cristal sont satisfaites, le phénomène de canalisation des particules chargées, peut avoir pour conséquence [11], une évaluation par excès des termes ci-dessus, puisque les parcours figurant au dénominateur supposent l'absence de tout processus de canalisation. Il est donc très important de s'assurer que ces conditions ne sont pas satisfaites accidentellement, sous peine de commettre des erreurs analytiques par excès très importantes.

## 1. Nécessité du décapage

Dès que l'on se propose de doser des teneurs très faibles de l'ordre de quelques  $10^{-6}$  ou moins, le décapage après irradiation et avant comptage ou séparation chimique est indispensable.

Dans le cas précis du silicium nous avons déterminé qu'en irradiant avec des  $\alpha$  de 42 MeV il faut au moins enlever  $25\mu$  de la face irradiée. Une courbe typique de répartition du fluor 18 dans un échantillon de silicium irradié pendant 30 minutes par des  $\alpha$  de 42 MeV avec une intensité de faisceau de  $3\mu A$  est représentée figure 6.

On peut voir, que ce n'est qu'après avoir enlevé une douzaine de couches de  $2\mu$  d'épaisseur chacune que l'on atteint un palier. Pour déterminer cette courbe, nous avons procédé par abrasions, avec un appareil spécialement étudié. Plusieurs expériences du même type donnaient des résultats concordants. Dans toutes, l'extrapolation de la partie rapidement décroissante aboutissait entre 20 et  $25\mu$ . Cette répartition du fluor 18 a certainement des origines multiples, parmi lesquelles on peut citer, le recul des noyaux de fluor 18 depuis la surface de l'échantillon au moment de la réaction, la diffusion, les températures sont en effet très élevées, d'autant plus que le silicium, mauvais conducteur de la chaleur, n'est refroidi pendant l'irradiation que par la face arrière. TOUSSET et al [9] de même que SAITO et al [5] ont d'ailleurs obtenu des courbes analogues.



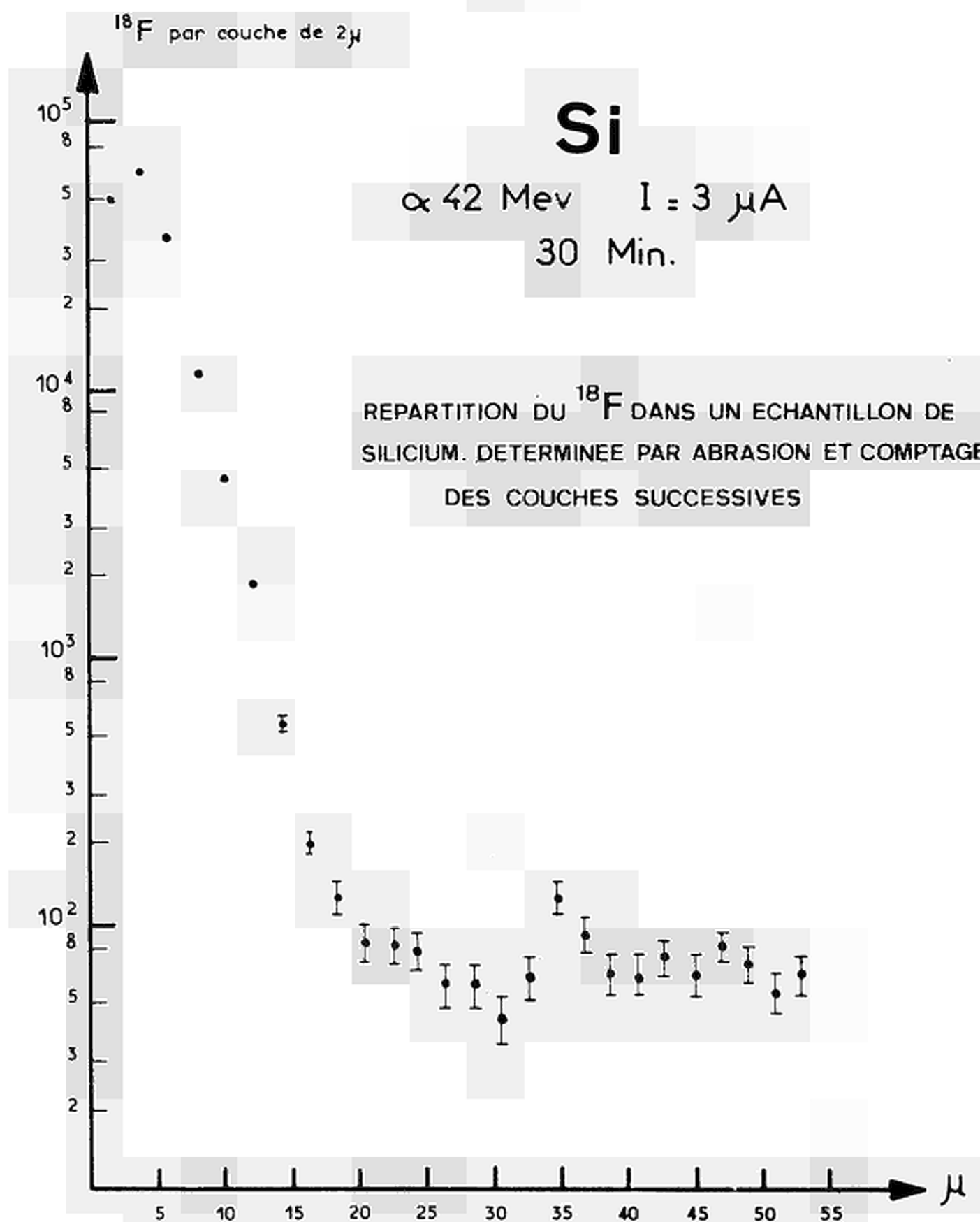


Fig. 6

## 2. Résultats obtenus

Dans le tableau V se trouvent les valeurs des teneurs d'oxygène que nous avons déterminées dans du silicium de très haute pureté. Chaque résultat est en fait la valeur moyenne de 3 à 4 essais non destructifs et du dosage avec séparation chimique du fluor 18. C'est ainsi, qu'entre les dosages non destructifs et destructifs, nous n'avons trouvé aucune différence aux erreurs expérimentales près. L'accord avec les teneurs déterminées par spectrométrie de masse est satisfaisant dans l'ensemble.

En ce qui concerne nos résultats, les limites d'incertitudes indiquées semblent relativement élevées. L'origine en est certainement l'insuffisance du décapage chimique seul. En effet, sur les 4 à 5 analyses qui ont été effectuées sur chaque échantillon, il arrivait souvent que 3 à 4 résultats étaient identiques à moins de 5% près tandis que le dernier s'en écartait très notablement.

D'autres expériences ont montré que si l'échantillon est irradié avec une intensité de faisceau de 5 à 10  $\mu$ A, la face bombardée est attaquée moins vite que l'autre par le mélange acide. De sorte que la mesure de l'épaisseur totale enlevée avec un palmer, ne représente pas le double de la couche effectivement décapée sur la face irradiée. Il en résulte que le fluor 18 contenu dans les 25 $\mu$  de la couche parasite de plus haut est confondu avec celui du cœur de l'échantillon. Nous avons pu constater que la teneur apparente d'oxygène ainsi dosée pouvait atteindre jusqu'à 50 fois la valeur réelle.

Il nous semble donc indispensable de procéder d'abord après l'irradiation à un décapage mécanique par abrasion de 25 $\mu$  environ et ensuite seulement à utiliser le bain acide pour finir.

TABLEAU V

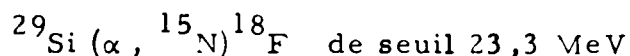
Résultats de quelques dosages d'oxygène dans du  
silicium par activation dans les particules  $\alpha$

Echantillon N°	Résultats spectrométrie de masse	Résultats absorption infra rouge	Résultats activation
1	14,3	11,4	4,3 $\pm$ 1,7
2	6,3	5,7	3,8 $\pm$ 0,8
3	0,63		2,6 $\pm$ 2
4	2,3		2,5 $\pm$ 0,6
5	2		2,7 $\pm$ 0,7
6	3,1		3,4 $\pm$ 1
7	1,3		2,4 $\pm$ 1
8	1		1,6 $\pm$ 0,9
9	0,9		2,1 $\pm$ 0,8
10	0,5		1,5 $\pm$ 0,4

Toutes les valeurs sont en ppm massique

### 3. Remarque

Nous avons vu plus haut (tableau IV), que l'on pouvait produire du fluor 18 à partir du silicium selon la réaction

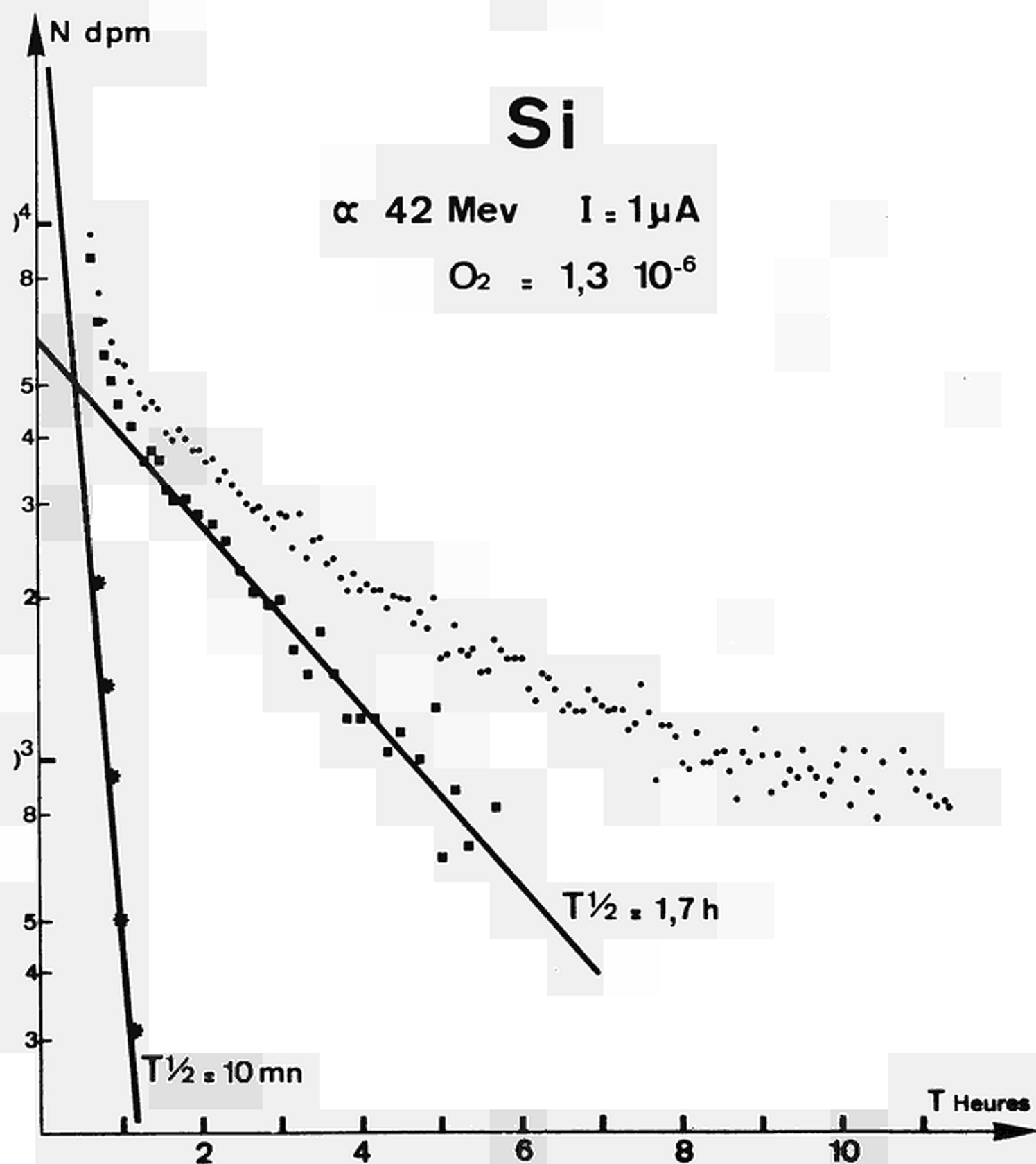


D'après la courbe de la figure 6, il semblerait que cette réaction thermodynamiquement possible, ne se produit pas encore d'une façon importante avec des  $\alpha$  de 42 MeV. Cette réaction de fission doit en effet avoir une section efficace très faible dans le domaine d'énergie où nous travaillons.

Ce qui n'empêche qu'il faut être très prudent, puisque DEYRIS [8] [12] a mis en évidence une réaction du même type sur l'aluminium  $^{27}\text{Al} (\alpha, ^{13}\text{C}) ^{18}\text{F}$ , donnant une teneur apparente d'oxygène de 2 à 3 ppm pour des particules  $\alpha$  de 35 MeV seulement.

Il est donc à peu près certain que la teneur minimale d'oxygène, dosable dans le silicium par irradiation dans les particules  $\alpha$ , sera limitée par cette réaction nucléaire parasite à une valeur certainement supérieure que celle intrinsèquement réalisable et qui est de quelques  $10^{-9}$  pour des  $\alpha$  de 42 MeV, une intensité de faisceau de  $10 \mu\text{A}$ , et une irradiation de l'ordre d'une période du fluor 18.

Une courbe de décroissance relative à un dosage non destructif est donnée figure 7. Rappelons que nous avons déjà montré que l'oxygène est également dosable d'une façon non destructive dans le silicium par irradiation dans les protons de 10 MeV [13] et cela sans réactions d'interférences produisant du fluor 18 à cette énergie, à des teneurs de l'ordre de 1 ppm pour une intensité de faisceau de  $10 \mu\text{A}$ .



COURBE DE DECROISSANCE D'UN DOSAGE NON DESTRUCTIF D'OXYGENE

FIG. 7

#### IV - CONCLUSION -

---

Les premiers résultats que nous avons obtenus dans les dosages d'oxygène et de carbone par activation dans les photons  $\gamma$  suivie de la séparation chimique de  $^{15}\text{O}$  et  $^{11}\text{C}$  semblent montrer que cette méthode aura des possibilités d'application très vastes. Cela pour diverses raisons, d'une part, on peut s'affranchir absolument des réactions nucléaires parasites, de plus, les échantillons sont irradiés d'une façon homogène ce qui nous semble primordial dès que l'on s'intéresse à des teneurs inférieures à  $10^{-6}$ . Enfin les quantités minimales déterminables sont de l'ordre de quelques  $10^{-8}$  g, pour des intensités de faisceau de 100  $\mu\text{A}$ . On peut donc les abaisser en irradiant dans des faisceaux plus intenses. De sorte que sur le plan de la sensibilité les photons  $\gamma$  deviennent compétitifs avec les particules chargées.

Les résultats obtenus par les expériences d'irradiation du silicium dans les particules  $\alpha$  de 42 MeV montrent

a) qu'il est indispensable d'enlever par un moyen mécanique au moins  $25\mu$  de la face irradiée

b) que pour des teneurs en oxygène supérieures à 1 ppm il ne semble pas y avoir une limitation imputable à une réaction nucléaire parasite sur le silicium lui-même

c) qu'il est possible de doser l'oxygène d'une façon non destructive à de pareilles teneurs dans un matériau très pur

- BIBLIOGRAPHIE -

[ 11 ] Ch. ENGELMANN

Analyses de très faibles traces d'éléments légers dans les matériaux de très haute pureté par activation dans les photons  $\gamma$  et les particules chargées

Int. J. of Ap. Rad. and Isot. 1967, vol.18, pp569-578

[ 21 ] Ch. ENGELMANN

Emploi de particules autres que les neutrons en analyse par activation

Rapport CEA 2559 1964

Ch. ENGELMANN

Dosage de l'oxygène, du carbone, de l'azote et de quelques autres impuretés dans le béryllium, le calcium, le sodium et le bore par activation aux rayons  $\gamma$

Radiochemical Methods of Analysis - vol.1 IAEA 1965

Proceedings of a symposium Salzburg 19-23 october 1964

Ch. ENGELMANN, J. GOSSET, Mlle M. LOEUILLET

Analyse par activation de quelques métalloïdes à l'état de traces dans le béryllium ultra pur

Conférence Internationale sur la métallurgie du béryllium  
Grenoble 17-20 Mai 1965

Ch. ENGELMANN

Analyse par activation aux photons  $\gamma$

Rapport CEA 3307, 1967

- [3] C.A. BAKER  
A Review of gamma activation analysis  
AERE R 5265 ,1967
- C.A. BAKER, A.G. PRATCHETT, D. R. WILLIAMS  
Photon activation analysis using the electron linear accelerator  
at Harwell  
AERE R 5363, 1967
- C.A. BAKER  
Gamma activation analysis  
The Analyst vol. 92 n° 1099 oct. 1967 pp.601-10
- [4] P. BOILLOT, R. BOULIN et E. JAUDON  
Dosage de l'azote dans les métaux par fusion oxydante  
Chimie analytique vol. 47 n° 3, mars 1965
- [5] K. SAITO et al  
Radioactivation Analysis of Oxygen in High purity silicon by  
irradiation with  $\alpha$  particles  
Int. J. of Appl. Rad. and Isot. 1963 vol. 14 pp357-363
- [6] Ch. ENGELMANN  
Sur l'utilisation des particules  $\alpha$  pour le dosage de l'oxygène  
et du carbone  
C. R. Acad. Sc. PARIS t. 258 p. 4279-4281 avril 1964
- [7] Ch. ENGELMANN  
Analyse par activation aux particules chargées  $\alpha$  et p de quelques  
éléments légers dans divers matériaux  
Radiochemical Methods of Analysis vol. 1 IAEA 1965  
Proceedings of a symposium Salzburg 19-23 october 1964



- [ 8 ] M. DEYRIS BOURBOUZE  
Thèse Paris 1966
- [ 9 ] N. CHEVARIER, J. GIROUX, TRAN MINH DUC, J. TOUSSET  
Contribution à l'analyse par activation avec particules chargées  
Bull. Soc. Chim. de France. Août 1967, fasc. 8
- [ 10 ] Ch. ENGELMANN  
Utilisation des photons  $\gamma$  et des particules chargées pour les dosages de très faibles traces de B, C, N et O  
Bull. Soc. Chim. de France 1967, n° 7, p. 2316
- [ 11 ] L. ERIKSSON et al  
Proton and alpha particle channeling as a tool for locating foreign atoms in crystals  
Canadian Nuclear Technology Nov. Déc. 1966
- [ 12 ] M. DEYRIS et Ph. ALBERT  
Sur l'étude des possibilités de dosage de l'oxygène dans l'aluminium par irradiation dans les particules  $\alpha$   
C. R. Acad. Sci. Paris 262 série C 1966 p. 1675
- [ 13 ] Ch. ENGELMANN, G. CABANE  
Analyse des métalloïdes par activation avec des photons et des particules chargées  
Proceedings International Conference 1965  
"Modern Trends in Activation Analysis" College Station Texas

## DISCUSSION

Mr. ALBERT

Avez vous toujours trouvé dans le Si des teneurs apparentes supérieures à 0,6 ppm, comme Mr. TOUSSET ?

Mr. ENGELMANN

Dans toutes les analyses effectuées dans notre laboratoire par activation aux particules  $\alpha$  de 42 MeV, nous n'avons effectivement, comme le confirme d'ailleurs le Pr. TOUSSET, jamais trouvé des teneurs en oxygène inférieures 0,5 ppm massique dans le silicium. Il n'est pas exclu que nous soyons en présence de la réaction nucléaire parasite sur le Silicium signalée par le Pr. TOUSSET, qui limite par conséquent la sensibilité de la méthode de dosage de l'oxygène par irradiation dans les particules  $\alpha$  de 42 MeV.

TRACE DE LA FONCTION D'EXCITATION DE LA REACTION  $^{16}\text{O}(\text{d}, \text{n})^{17}\text{F}$   
JUSQU'A 27 MeV ET DISCUSSION DE SON UTILISATION EN VUE  
DU DOSAGE DE L'OXYGENE

Marie-José LACROIX, TRAN Minh Duc et Jean TOUSSET

Institut de Physique Nucléaire  
Université de Lyon - (France)

---

RESUME.

Nous avons fait l'étude, dans un but d'analyse de l'oxygène, de la réaction  $^{16}\text{O}(\text{d}, \text{n})^{17}\text{F}$  jusqu'à une énergie de deutons de 27 MeV.

Nous utilisons un synchrocyclotron auquel est associé un convoyeur semi-automatique de cibles. L'intensité du faisceau sur nos échantillons, bien que faible, est largement suffisante pour le but proposé (environ  $10^{12}$  deutons,  $\text{cm}^{-2}$ ,  $\text{s}^{-1}$ ). La normalisation entre deux irradiations s'opère par comparaison des activités de disques d'aluminium de 50 microns, placés devant l'échantillon, à l'énergie maximale, dans lesquels se produit la réaction  $^{27}\text{Al}(\text{d}, \text{p})^{28}\text{Al}$ .

La variation de l'énergie au niveau de l'échantillon des particules émises par l'accélérateur s'obtient par interposition d'écrans. Il en résulte une dispersion en énergie, assimilable à une distribution gaussienne qui s'ajoute

à la dispersion naturelle du faisceau. Nous avons estimé expérimentalement l'importance de ce phénomène qui conduit à conclure à une séparation à basse énergie de la courbe d'activation obtenue et de la véritable fonction d'excitation.

Nos échantillons sont des disques d'oxyde de béryllium, de 50 à 200 microns, obtenus par frittage et d'excellente tenue mécanique. Nous déterminons le tracé, en fonction de l'énergie d'une section efficace moyenne dont la normalisation est effectuée par comparaison avec une réaction à section efficace connue, soit  $^{63}\text{Cu}(d,n)^{63}\text{Zn}$ , l'accord obtenu avec des résultats antérieurs est satisfaisant.

Une comparaison des sensibilités théoriques d'analyse de l'oxygène selon les deux voies : formation de  $^{17}\text{F}$  avec les deutons et de  $^{18}\text{F}$  avec les  $\alpha$  est esquissée en choisissant des conditions expérimentales arbitraires qui sont celles que nous utilisons habituellement. Le rapport des sensibilités est de l'ordre de 3 en faveur des particules  $\alpha$ . Mais l'influence de la matrice par le jeu des réactions parasites demeure un facteur interdisant toute généralisation.

Nous pensons que l'utilisation des deutons par la formation de  $^{17}\text{F}$  pour le dosage de l'oxygène présente un indéniable intérêt, bien que l'étude pratique pour chaque cas particulier reste à faire. Un contrôle peut s'envisager d'ailleurs dans le cas où aucune interférence n'est à craindre, par la formation importante, à haute énergie, d'azote 13, suivant  $^{16}\text{O}(d,\alpha)^{13}\text{N}$  et même de  $^{18}\text{F}$ .

## INTRODUCTION.

L'analyse par activation de l'oxygène en utilisant les deutons a surtout été envisagée jusqu'ici à énergie plutôt basse, inférieure à 8 MeV. Des résultats intéressants ont été obtenus, concernant en particulier les analyses d'oxygène superficiel.

Nous avons repris cette étude jusqu'à l'énergie de 27 MeV que permet notre synchrocyclotron. Les réactions susceptibles d'être alors rencontrées et utilisables en analyse par activation sont groupées dans le tableau suivant :

Réactions	Q en MeV	Seuil en MeV
$^{16}\text{O}(\text{d}, \text{n})^{17}\text{F}$	- 1,58	1,7
$^{17}\text{O}(\text{d}, 2\text{n})^{17}\text{F}$	- 5,6	6,2
$^{18}\text{O}(\text{d}, 3\text{n})^{17}\text{F}$	- 11,25	12,4
$^{16}\text{O}(\text{d}, \text{t})^{15}\text{O}$	- 9,4	10,2
$^{17}\text{O}(\text{d}, \text{tn})^{15}\text{O}$	- 13,9	15,4
$^{18}\text{O}(\text{d}, \text{t}2\text{n})^{15}\text{O}$	- 21,6	23,7
$^{16}\text{O}(\text{d}, \alpha\text{n})^{13}\text{N}$	- 7,45	8,2
$^{17}\text{O}(\text{d}, \alpha 2\text{n})^{13}\text{N}$	- 9,3	10,2
$^{18}\text{O}(\text{d}, \alpha 3\text{n})^{13}\text{N}$	- 18,6	20,2
$^{16}\text{O}(\text{d}, \gamma)^{18}\text{F}$	+ 7,54	0
$^{17}\text{O}(\text{d}, \text{n}\gamma)^{18}\text{F}$	+ 3,7	0
$^{18}\text{O}(\text{d}, 2\text{n}\gamma)^{18}\text{F}$	- 4,7	5,15

Nous nous proposons ici de décrire nos résultats concernant les trois premières d'entre elles, qui conduisent à la création de  $^{17}\text{F}$ , surtout natu-

rellement  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{n})^{17}\text{F}$ . Un nombre relativement restreint de travaux lui ont été consacrés. Certains auteurs, OWENS et WINTER<sup>(1)</sup>, WINCHESTER et BOTTINO<sup>(2)</sup> la notent seulement. D'autres l'utilisent pour doser le deutérium dans l'eau lourde<sup>(3)</sup> ou pour déterminer l'activité d'un réacteur<sup>(4)</sup>. R.F. SIPPEL et al.<sup>(5)</sup> dosent l'oxygène dans les roches, P. SUE<sup>(6)</sup> décèle  $1\mu\text{g}$  d'oxygène dans  $\text{K}_2\text{B}_2\text{O}_4$ . H. BROWN et al.<sup>(7)</sup> donnent une valeur de la section efficace à 8 MeV, J.B. MARION et al.<sup>(8)</sup> à 3,33 MeV. Une portion de la fonction d'excitation est tracée à basse énergie par H.W. NEWSON<sup>(9)</sup> de 2 à 5 MeV et par L. HAMMAR et al.<sup>(10)</sup> de 2 à 8 MeV.

### APPAREILLAGE.

Nous avons utilisé le faisceau externe de l'accélérateur, plus précisément la voie dite 0 qui suit l'aimant de déviation  $D_0$  (fig. 1). Cette voie fait un angle de  $5^\circ$  avec la direction incidente. L'aimant  $D_0$  est lui-même précédé de lentilles quadrupolaires  $Q_1$  focalisant le faisceau dont la section est limitée par une "boîte à lèvres" composée de quatre lèvres mues indépendamment et délimitant au maximum un faisceau carré de 6cm de côté.<sup>(11)</sup> Nous avons travaillé avec cette ouverture maximale.

L'étude de la dispersion du faisceau dans les absorbants a été réalisée sur la voie I à laquelle se trouve associée une chambre de diffusion.

L'influence de l'instabilité dans le temps du flux de deutons est rendue minime par la courte durée de nos irradiations et par l'emploi d'étalons de flux adéquate. Le rendement d'extraction très faible de l'ordre de quelques pour cents, se révèle très suffisant pour nos expériences ; une intensité de  $14\mu\text{A}$  en interne correspond à un flux externe d'environ  $10^{12}$  deutons. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ .

L'étude des courtes périodes est rendue possible par l'usage du convoyeur automatique de cibles. Ce pneumatique<sup>(12)</sup> a déjà été décrit succinctement à Grenoble en Juin 1965 et son fonctionnement déjà long est tout à fait satisfaisant. Il permet d'envoyer l'échantillon à irradier depuis un laboratoire de chimie situé à 140 mètres du synchrocyclotron et de le récupérer à la fin de l'expérience. Le temps mis à parcourir les 140 mètres est de l'ordre de 40 secondes (fig. 2).

Ce système présente l'avantage de ne pas obliger l'opérateur à ren-

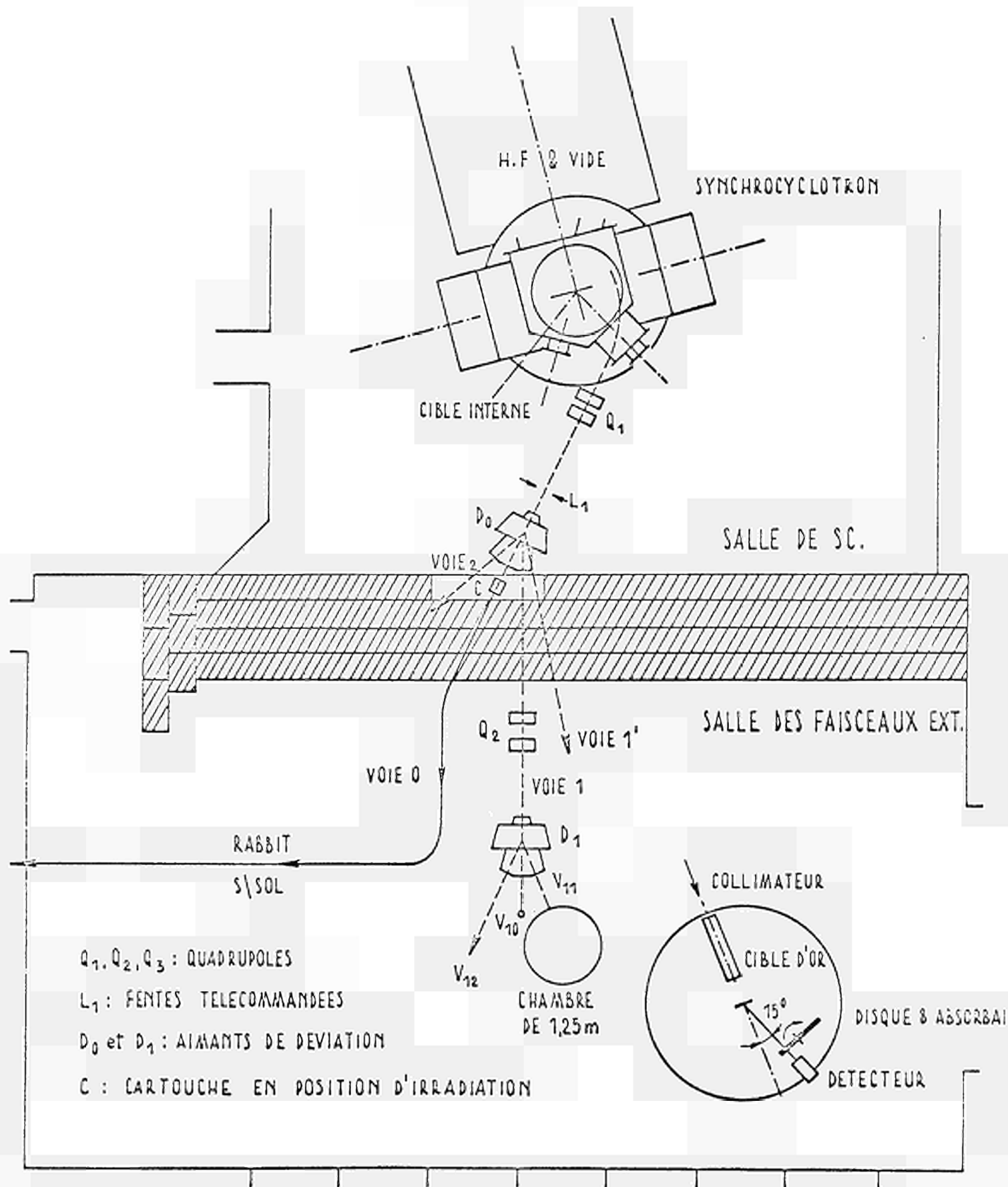


FIGURE 1

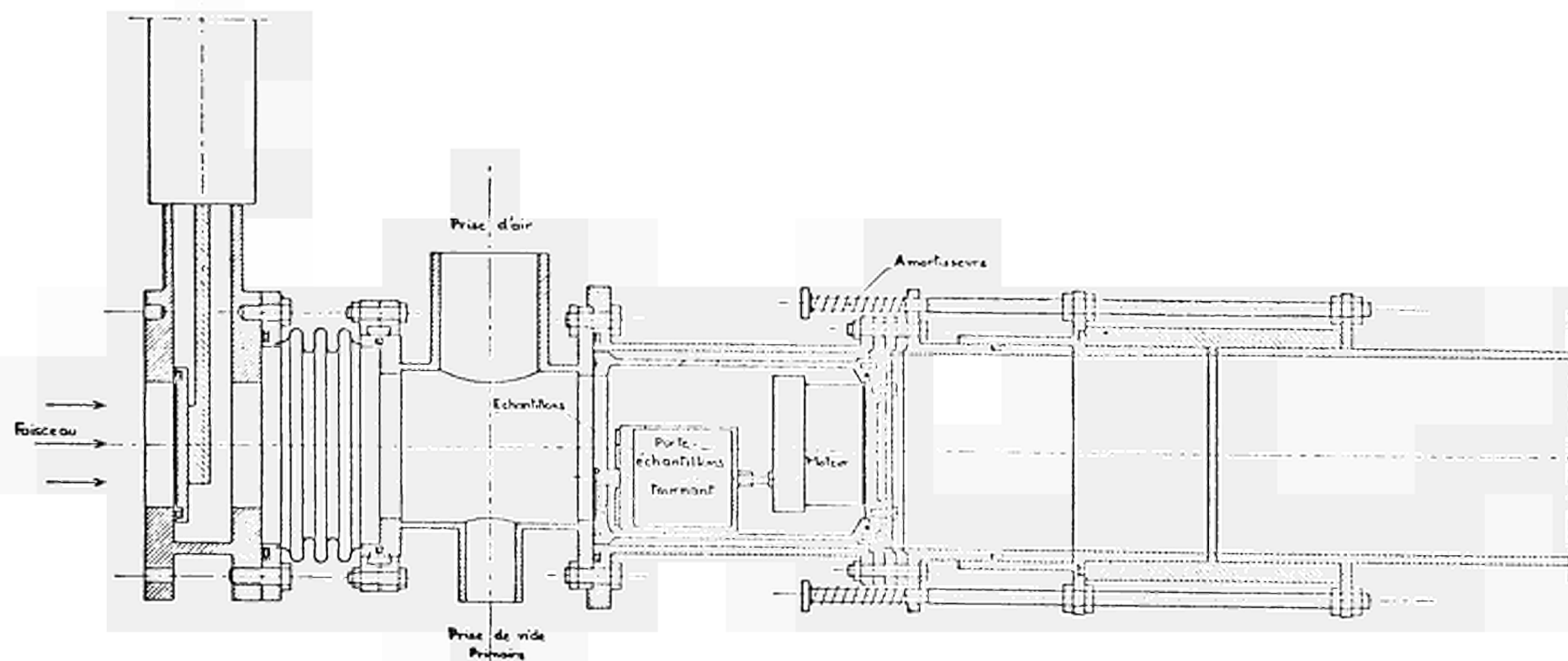


FIGURE 2



trer dans la machine comme lors d'irradiations en interne et celui de permettre le début de comptage environ une minute après la fin d'irradiation.

Une expérience se déroule de la façon suivante :

On engage la cartouche dans le tube au niveau du sas de réception et on actionne le combineur. L'aspiration est coupée automatiquement avant la fin de course pour permettre l'arrivée en douceur du convoyeur. Un dépoussiérage se déclenche alors par circulation d'air devant la cartouche, suivi de la mise en marche d'une pompe primaire. Quand ce vide est réalisé, l'ouverture d'une vanne - tiroir établit la communication avec le vide secondaire de l'accélérateur. L'irradiation peut alors commencer par escamotage d'une plaque de tantale obturant le faisceau. En fin d'irradiation, commandée depuis le laboratoire, le processus inverse s'opère et le convoyeur revient en salle de comptage.

Le radioélément  $^{17}\text{F}$  émettant exclusivement des  $\beta^+$ , le système de détection se compose de deux cristaux NaI opérant en coïncidence sur les  $\gamma$  d'annihilation. Les impulsions sélectionnées sont dirigées sur un analyseur à 400 canaux travaillant en multiéchelle (fig. 3).

Pour normaliser le flux on place juste derrière le diaphragme un disque d'aluminium dont l'épaisseur de l'ordre de 50 microns est connue avec précision. Ce métal a été choisi pour sa facilité d'obtention en feuilles minces, pour la bonne connaissance que l'on a de son absorption des deutons et surtout pour la courte période (2,30 min.) du radioélément  $^{28}\text{Al}$  obtenu selon la réaction  $^{27}\text{Al}(d, p)^{28}\text{Al}$ , relativement proche de celle de  $^{17}\text{F}$ , ce qui permet de minimiser les effets des variations rapides du flux pendant l'irradiation. L'étalonnage s'opère en comptant à l'aide d'un monocanal le  $\gamma$  de 1,78 MeV.

#### UTILISATION D'ECRANS. DISPERSION EN ENERGIE DANS L'ECRAN ET L'ECHANTILLON.

La variation de l'énergie au niveau de l'échantillon des particules émises par notre synchrocyclotron s'obtient par interposition d'écrans d'aluminium.

Les phénomènes de fluctuations statistiques des pouvoirs d'arrêt provoquent une dispersion en énergie du faisceau ("straggling"), assimilable à

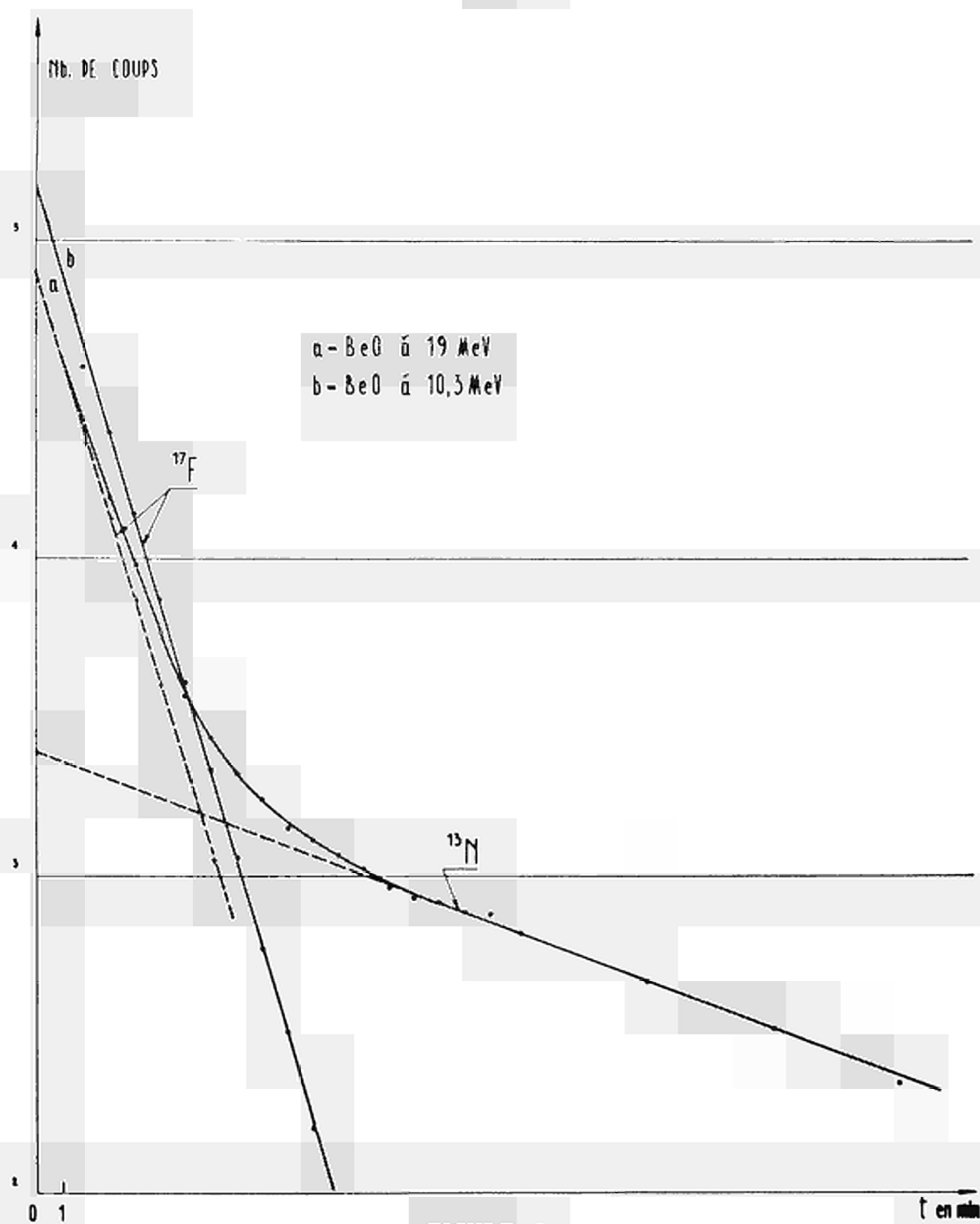


FIGURE 3

une distribution gaussienne qui s'ajoute à la dispersion propre du faisceau issu de l'accélérateur, elle-même de forme gaussienne<sup>(11)</sup>. La dispersion totale peut donc être définie par sa variance qui est la somme des variances des deux distributions. On peut alors caractériser la distribution énergétique introduite par les écrans et l'échantillon en prenant la différence des carrés des largeurs à mi-hauteur  $\Omega$  et  $\Omega_0$  des pics du spectre en énergie des deutons obtenus avec et sans absorbant<sup>(13)</sup>

$$\Omega_s^2 = \Omega^2 - \Omega_0^2$$

Ces pics sont donnés par un détecteur à jonction situé dans la chambre de diffusion de la voie I (cf. fig. 1). Celui-ci recueille les particules transmises par l'écran interposé sur le faisceau diffusé sous un angle de  $15^\circ$  par une mince cible d'or. (fig. 4)

Le tableau suivant donne quelques-uns des résultats obtenus :

Epaisseur d'Al (mg/cm <sup>2</sup> )	$E_0 - E$	E	$\Omega$	$\Omega_s$	$\Omega_s/(E_0 - E)$
0	0	27	0,46	0	
26,35	0,645	26,35	0,552	0,305	0,47
182,3	5,1	21,9	0,645	0,452	0,09
270,9	8,05	18,95	0,828	0,69	0,085
419	14,6	12,4	1,031	0,922	0,064
505	19,5	7,5	1,43	1,355	0,068

Le rapport  $\Omega_s/(E_0 - E)$  se stabilise, après une forte décroissance à partir d'une perte de 10 MeV et ne dépend guère de la nature de l'absorbant, comme on le voit sur la figure 5.

Il s'ensuit que les particules frappant la face d'entrée  $x_1$  d'un échantillon présentent une certaine distribution énergétique qui ne fait qu'augmenter sur la face de sortie  $x_2$  par suite du "straggling" propre à cet échantillon. Nous reviendrons plus loin sur les conséquences que cette dispersion en énergie entraîne pour le tracé de la fonction d'excitation. Nous noterons immédiatement

FIGURE 4

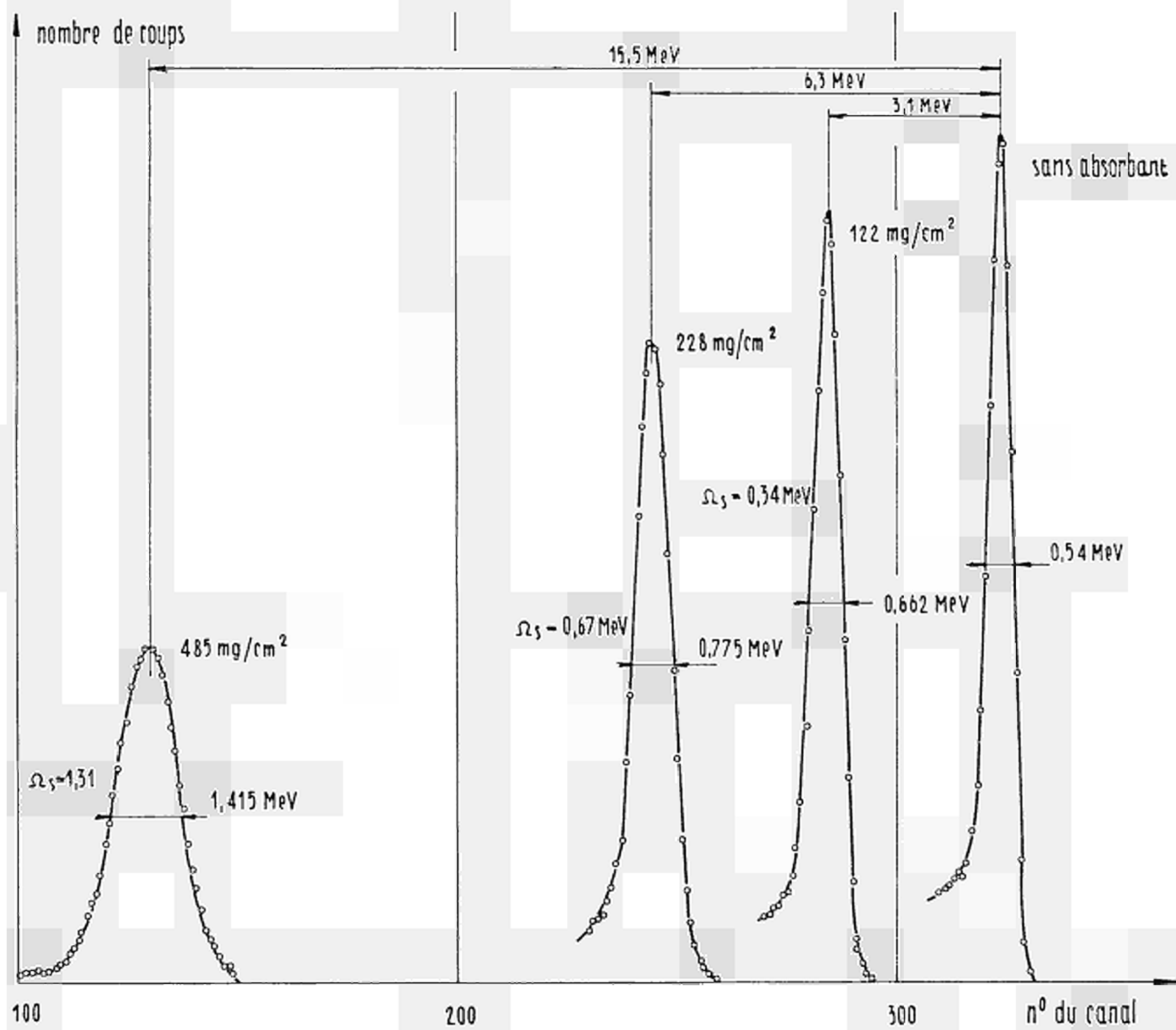
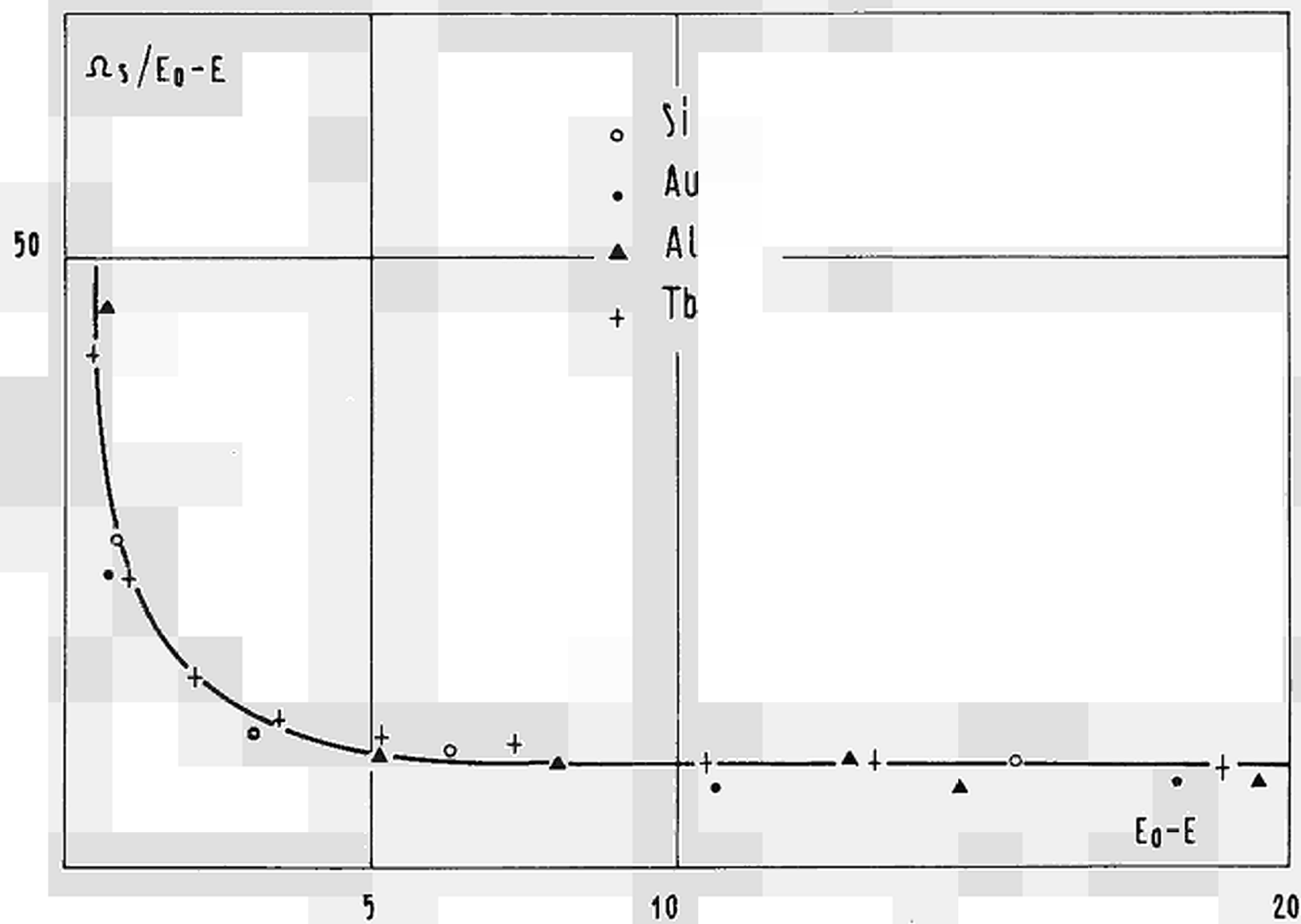


FIGURE 5



que l'importance de ce phénomène aux basses énergies conduit à la conclusion que notre tracé représente, en somme moins la véritable fonction d'excitation que plutôt la courbe d'activation, en unité normalisée, directement utilisable en analyse par activation.

### NATURE DES ECHANTILLONS.

Par suite de la formation de radioéléments, émetteurs  $\beta^+$ , de périodes trop voisines de celles de  $^{17}\text{F}$ , la plupart des oxydes ne peuvent être utilisés. Ils sont, de plus, difficiles à obtenir sous forme de pastilles minces manipulables. L'emploi de films plastiques oxygénés, du type mylar, est lui aussi quasi impossible du fait de la trop grande section efficace de la réaction  $^{12}\text{C}(d,n)^{13}\text{N}$  et de la saturation rapide résultante des détecteurs.

La glucine  $\text{BeO}$  ne présente pas les inconvénients précédents. Elle est obtenue facilement à un degré de pureté nucléaire et fabriquée industriellement par frittage sous forme de disques d'excellente tenue mécanique et d'épaisseur pouvant atteindre 50 microns.

Nous utilisons aussi du mica sous forme de disques de 50 microns. Son emploi, extrêmement pratique, se justifie par la cohérence des résultats obtenus avec ceux qui sont dus à  $\text{BeO}$ , les réactions parasites étant donc négligeables.

### SECTION EFFICACE EXPERIMENTALE.

Si  $n$  est le nombre par milligramme de noyaux cibles, pour la réaction considérée,  $I_{xE}$  le nombre de particules par seconde ayant l'énergie  $E$  à la profondeur  $x$  de l'échantillon,  $I_E$  le nombre de particules par seconde ayant l'énergie  $E$  dans la traversée de l'échantillon, l'activité résultante  $A$  à saturation (en dè/s) s'écrit :

$$A = n \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} I_E \sigma_E dE \quad (\sigma_E \text{ en cm}^2, x \text{ en mg/cm}^2)$$

avec :

$$I_E = \int_{x_1}^{x_2} I_{xE} dx$$

Les bornes  $E_{\max}$  et  $E_{\min}$  représentent les énergies maximale d'entrée et minimale de sortie de l'échantillon.

L'intensité  $I$  du faisceau incident, exprimée en nombre de particules chargées par seconde, est naturellement liée à  $I_{xE}$  par la relation :  
 $I = \int_{\Delta E} I_{xE} dE$ ,  $\Delta E$  représentant la largeur de la distribution énergétique à la distance  $x$ . Cette intensité est pratiquement constante dans la traversée de l'échantillon.

Nous pouvons définir et représenter une section efficace moyenne  $\bar{\sigma}$  pour la traversée de l'échantillon mince, suivant :

$$\bar{\sigma} = \frac{\int I_E \sigma_E dE}{\int I_E dE}$$

Cette fonction est d'accès expérimental simple, on a en effet :

$$A = n \bar{\sigma} \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} I_E dE = n \bar{\sigma} I (x_2 - x_1)$$

soit :

$$\bar{\sigma} = \frac{A}{n I (x_2 - x_1)}$$

Elle n'est cependant assimilable à  $\sigma_E$  qu'au travers d'approximations que nous allons préciser.

Dans le cas d'un faisceau monoénergétique, l'activité à saturation  $A$  s'exprime souvent en fonction de la section efficace  $\bar{\sigma}_x$  à la profondeur  $x$  :

$$A = n I \int_{x_1}^{x_2} \sigma_x dx$$

et on définit une section efficace moyenne  $\bar{\sigma}_x$  :

$$\bar{\sigma}_x = \frac{\int \sigma_x dx}{x_2 - x_1}$$

Ces deux sections efficaces moyennes ne seront identiques que si la variation de section efficace sur l'intervalle  $\Delta E$  de la distribution est suffisamment petite (les termes  $\int_{\Delta E} dI \int_{x_1}^{x_2} \sigma_x dx$  et  $I \int_{x_1}^{x_2} \sigma_x dx$  ne sont confondus que si  $\overline{\sigma}_x$  est constant dans l'intervalle  $\Delta E$ ).

Nous devons remarquer que cette valeur moyenne est encore différente en toute rigueur de la section efficace moyenne énergétique  $\overline{\sigma}_E$  définie par :

$$\overline{\sigma}_E = \frac{\int \sigma_E dE}{\int dE}$$

puisque :

$$\overline{\sigma}_x = \frac{\int \sigma_E \frac{dx}{dE} dE}{\int \frac{dx}{dE} dE}$$

et s'en approchera d'autant plus que le pouvoir d'arrêt du matériau sera faible et la section efficace peu variable.

Ces approximations, jointes aux erreurs expérimentales, en particulier d'étalonnage, nous conduisent à estimer la précision de chaque détermination à environ 20%.

### NORMALISATION.

La normalisation a été effectuée en comparant dans des conditions identiques la réaction étudiée avec une autre de section efficace connue. Le choix de la réaction  $^{63}\text{Cu}(d, 2n)^{63}\text{Zn}$  s'impose par la valeur moyenne de la période du radioélément formé (38min), par la facilité d'obtention de films minces et par des données assez précises de la section efficace<sup>(14)</sup>.

Nous obtenons ainsi pour la réaction  $^{16}\text{O}(d, n)^{17}\text{F}$  une échelle de section efficace en unité normalisée (mb) qui coïncide assez bien avec les données de HAMMAR et al.<sup>(10)</sup>, sans retrouver le point anguleux à 3,5 MeV de la courbe tracée par H.W. NEWSON<sup>(9)</sup>. Nous avons expliqué pourquoi notre courbe d'activation se sépare à basse énergie, de la véritable fonction d'excitation (fig. 6).



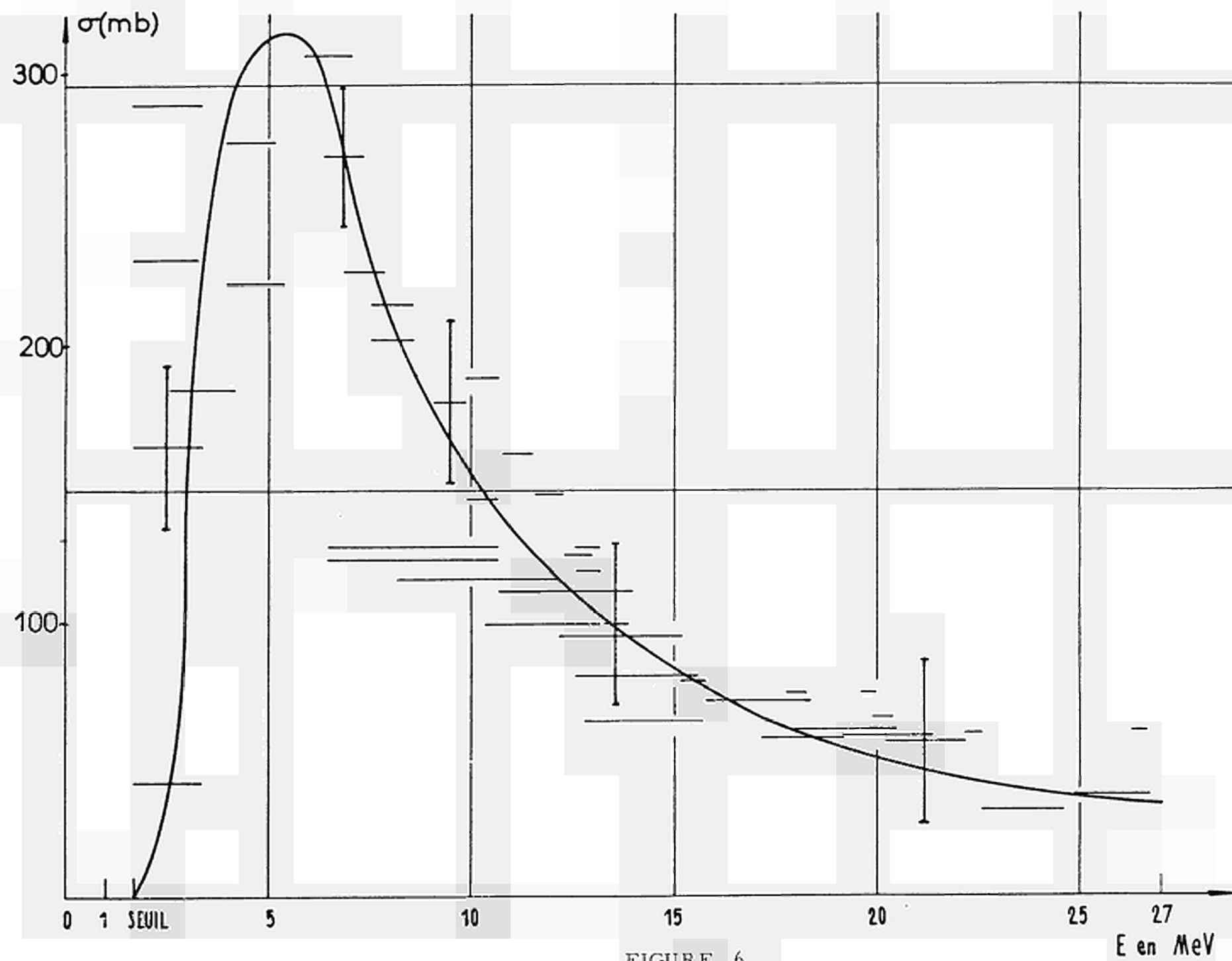


FIGURE 6

# COMPARAISON DES SENSIBILITES DE DOSAGE DE L'OXYGENE PAR IRRADIATION AUX DEUTONS ET AUX ALPHAS.

Il nous a paru précisément intéressant d'utiliser ce tracé pour la comparaison des sensibilités théoriques d'analyse de l'oxygène suivant les deux voies : formation de  $^{17}\text{F}$  par les deutons d'une part et de  $^{18}\text{F}$  par les  $\alpha$ , suivant des réactions déjà bien étudiées dans ce but analytique, d'autre part.

Nous l'avons fait par le choix de données expérimentales arbitraires suivantes :

- énergies maximales des deutons et des  $\alpha$  fournies par notre accélérateur : 27 et 54 MeV,
- flux  $I$  de particules identique,
- épaisseur de l'échantillon supérieure au parcours extrême des particules,
- durée d'irradiation  $t_i$  correspondant à la saturation pour  $^{17}\text{F}$  et de 30 minutes pour la formation de  $^{18}\text{F}$  ( $t'_i = 30 \text{ min.}$ ),
- durée de repos  $t_r$  de 1 minute dans les deux cas,
- durée de comptage  $t_c$  de 5 minutes pour  $^{17}\text{F}$  et de 15 minutes pour  $^{18}\text{F}$ ,
- même système de détection.

L'activité résultante en début de comptage peut s'exprimer encore par la relation :

$$A = n I (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_r} \cdot \sigma_o e$$

par introduction de la notion commode d'épaisseur équivalente due à Ch. ENGELMAN<sup>(15)</sup>.  $\sigma_o$  est la section efficace <sup>/moyenne</sup> de la réaction considérée à l'énergie initiale des particules incidentes. Le produit  $\sigma_o e$  n'est autre que l'aire sous la fonction d'excitation tracée en portant en abscisses les épaisseurs traversées.

Le rapport des nombres de coups enregistrés pendant la durée de comptage  $t_c$  s'écrit, l'indice "prime" étant affecté au  $^{18}\text{F}$  :

$$\frac{N'}{N} = \frac{\sigma_o' e'}{\sigma_o e} \cdot \frac{\lambda}{\lambda'} \cdot \frac{1 - e^{-\lambda' t'_i}}{1 - e^{-\lambda t_i}} \cdot e^{-(\lambda' - \lambda)t_r} \cdot \frac{1 - e^{-\lambda' t'_c}}{1 - e^{-\lambda t_c}}$$

Il ne dépend pratiquement pas de la matrice utilisée, puisque les relations :

$$\frac{e_1}{e_2} = \frac{R_1}{R_2} \quad (16) \quad \text{et} \quad R_d(E) = 2 R_\alpha(2E)$$

liant les parcours et les épaisseurs équivalentes montrent que le quotient  $\frac{e_1}{e_2}$  est constant quelle que soit la nature de l'échantillon.

Ce rapport  $\frac{N_1}{N_2}$  qui définit les rapports des sensibilités est de l'ordre de 2,8. Les sensibilités théoriques de dosage de l'oxygène suivant ces deux voies sont donc de même ordre de grandeur, avec cependant une assez nette supériorité d'emploi des particules  $\alpha$ .

En fait, dans la pratique, l'influence de la matrice par le jeu des réactions parasites<sup>(16)</sup> ou la présence d'autres impuretés restent souvent des facteurs prédominants qui limitent les fenêtres d'énergie utilisables.

### CONCLUSION.

L'emploi, dans un but de dosage de l'oxygène, de la formation de  $^{17}\text{F}$  avec les deutons et  $^{18}\text{F}$  avec les particules  $\alpha$  conduit aux réflexions suivantes :

- Le décapage, toujours nécessaire du fait de l'oxydation dans l'air des matériaux irradiés, augmente le temps de repos et diminue la sensibilité obtenue avec le fluor 17, même s'il est effectué rapidement. Un autre inconvénient vient du fait que la période de 66 secondes exclut toute séparation chimique éventuellement utile.
- Par contre, le dosage, peut, dans ce cas, être rapide et sélectif, peu de réactions parasites semblant conduire à ce noyau, contrairement à ce qui se passe à énergie assez élevée, avec le fluor 18.
- D'autre part, le parcours maximal des deutons, plus important que le parcours à même énergie des particules  $\alpha$  rend moins grand le dégagement de chaleur par unité d'épaisseur et donc le risque de décomposition de l'échantillon.

Nous croyons à une utilisation intéressante de la réaction  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{n})^{17}\text{F}$  à des fins analytiques, mais l'étude pratique du dosage comportant surtout l'influence de la matrice reste à faire.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R.O. OWEN, R.G. WINTER  
Nucl. Phys., 71, (1965), 625-633
- (2) J.W. WINCHESTER, M.L. BOTTINO  
Anal. Chem., 33, (1961), 472-473
- (3) S. AMIEL, M. PEISACH  
Anal. Chem., 34, (1962), 1305-1307
- (4) A. BLANC, C. JULLIOT, A. LANSIART  
Bull. Inf. Science et Tech., (1960), 61-72
- (5) R.F. SIPPEL, E. GLOVER  
Nucl. Instr. Meth., 9, (1960), 37-48
- (6) P. SUE  
C.R.A.S., 242, (1956), 770
- (7) H. BROWN, V. PEREZ-MENDEY  
Phys. Rev., 75, (1949), 1286
- (8) J.B. MARION, R.M. BRUGGER, T.W. BONNER  
Phys. Rev., 100, (1955), 46-51
- (9) H.W. NEWSON  
Phys. Rev., 51, (1937), 620-623
- (10) L. HAMMAR, S. FORSEN  
J. Inorg. Nucl. Chem., 28, (1966), 2111-2123
- (11) S. SURAQUI  
Thèse Docteur-Ingénieur, Univ. Lyon, (Février 1967)
- (12) J. MARTIN, J. TOUSSET  
Rev. Phys. Appl., (à paraître)
- (13) TRAN Minh Duc., A. DEMEYER, J. TOUSSET, R. CHERY  
J. Physique, (à paraître)
- (14) L.J. GILLY, G.A. HENRIET, H. PRECIOSA-ALVES, P.C. CAPRON  
Phys. Rev., 131, (1963), 1727-1731
- (15) Ch. ENGELMAN  
Rapport CEA, (1964) N° R/2559
- (16) N. CHEVARIER, J. GIROUX, TRAN Minh Duc, J. TOUSSET  
Bull. Soc. Chim. de France, (à paraître)

DISCUSSION

Mr. SCHUSTER

Wir haben ebenfalls Sauerstoff über die Reaktion  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{n})^{17}\text{F}$  bestimmt. Das  $^{17}\text{F}$ -Nuklid wurde nach der klassischen Destillationsmethode abgetrennt. Bei einer Schnelldestillation des Fluors im Wasserdampfstrom aus perchlorsaurer Lösung haben wir nach einer Destillationszeit von 1 min eine Ausbeute von 15 bis 20% erzielt. Das Destillat wurde direkt im Bohrlochröhrchen aufgefangen und die  $^{17}\text{F}$ -Aktivität in Lösung gemessen. Mit der Messung wurde 3 bis 4 Min. nach Bestrahlungsende begonnen.

Mr. ALBERT

Puis je vous demander à quelles teneurs vous avez dosé l'oxygène par  $^{17}\text{F}$  ?

Comment avez-vous mesuré le rendement de la séparation chimique du Fluor 17 ?

Mr. SCHUSTER

- 1.) Unsere Sauerstoffgehalte lagen bei 10 bis 50 ppm.
- 2.) Die Destillation wurde unter Zusatz von NaF, als Träger, durchgeführt. Die Ausbeutebestimmung wurde durch Titration des Fluors mit Thoriumnitrat ausgeführt.

RECHERCHES SUR LA REACTION  $^{16}\text{O}$  (d,p) PRODUITE SUR DES  
COUCHES MINCES D'OXYGENE A LA SURFACE DES METAUX

M. Cuypers

Laboratoire d'applications des radioéléments

L. Quaglia, G. Robaye, P. Dumont

Laboratoire Van de Graaff  
Université de Liège

J.N. Barrandon

Centre d'Etude de Chimie Métallurgique  
Vitry s/Seine

ABSTRACT

The deuteron beam from the Van de Graaff accelerator at the University of Liège has been used to study the surface oxydation of metals (Al, Zr and stainless steel) by the (d,p) reaction on  $^{16}\text{O}$  leaving the  $^{16}\text{O}$  nucleus in the first excited state.

Range of thicknesses is 1 to 10  $\mu\text{gr}/\text{cm}^2$ .

Description of experimental set-up and associated electronics is given.

The reaction relative differential cross-section at  $156^\circ$  has been measured between 400 and 2000 keV.

A survey of the influence of experimental conditions such as intensity of the beam, beam-power, vacuum conditions, target cooling etc, is included.

Further work is in progress.

## I.- INTRODUCTION

Depuis quelques années un intérêt particulier s'est développé parmi les métallurgistes pour l'étude de la structure et de la composition des couches en surface des métaux.

Notre laboratoire s'intéresse en ce moment à la détection d'oxygène en surface des métaux et à la mesure d'épaisseurs d'oxydes par des méthodes nucléaires.

Les particules chargées de basses énergies dont le parcours dans les solides est petit, engendrent des réactions nucléaires sur une faible profondeur des cibles irradiées. Il est donc possible d'étudier les couches superficielles des métaux au moyen de faisceaux de particules chargées.

Plusieurs auteurs <sup>(1-4)</sup> ont mis à profit la mesure de l'intensité des particules chargées diffusées sur une cible pour déterminer l'épaisseur des couches minces d'un grand nombre d'éléments.

G. AMSEL <sup>(5)</sup>, d'autre part a étudié principalement la réaction  $^{18}\text{O} (p, \alpha) ^{15}\text{N}$ , ainsi que des réactions sur le carbone et l'azote.

Le présent travail se rapporte à une étude de la réaction nucléaire  $^{16}\text{O} (d, p)$  qui devrait permettre également l'évaluation de l'épaisseur de minces couches d'oxydes. Plusieurs auteurs <sup>(6-7)</sup> ont en effet tracé avec des cibles de nature fort différente, les courbes de section efficace différentielle pour cette réaction.



Trois métaux ont été jusqu'à présent étudiés : aluminium, zirconium, acier inoxydable.

Nous présentons ici l'état d'avancement de nos travaux qui devront se poursuivre encore pour permettre d'exploiter toutes les possibilités de cette technique.

## II.- DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

L'Université de Liège possède un accélérateur Van de Graaff pouvant produire des deutérons jusqu'à 2 MeV avec une résolution en énergie de 5 keV.

Le faisceau de deutérons après déflexion est collimaté à  $1,5 \text{ mm}^2$  et tombe ensuite sur la cible, qui se trouve à l'intérieur d'une chambre à diffusion.

Les protons de la réaction  $^{16}\text{O} (d,p)$  pénètrent dans un détecteur à barrière de surface au Si placé à l'intérieur de la chambre à diffusion à 32 mm de l'échantillon. L'axe du détecteur fait un angle de  $156^\circ$  par rapport à l'axe du faisceau incident.

Pour réduire le temps mort dans l'appareillage de mesure et aussi pour prolonger la durée de vie des détecteurs une feuille d'aluminium de  $7,5 \text{ } \mu\text{m}$  est placée devant ceux-ci, pour arrêter les deutérons diffusés dont le nombre est beaucoup plus grand que celui des protons de la réaction.

La figure I schématise cette chambre dont les différentes parties sont les suivantes.

0 : camera en duraluminium de 150 mm de  $\varnothing$  et de 160 mm de hauteur.

1 : isolant séparant la camera du Van de Graaff mis à la terre.

3 : cible placée perpendiculairement à la bissectrice des directions du faisceau et du détecteur à jonction.

4 : jonction ORTEC SBFJ 025 ( $25 \text{ mm}^2$ ) la distance de la cible à la jonction est de 32 mm.

5 : feuille d'Al. devant le détecteur pour arrêter les deutérons diffusés

6 : jauge à haut vide.

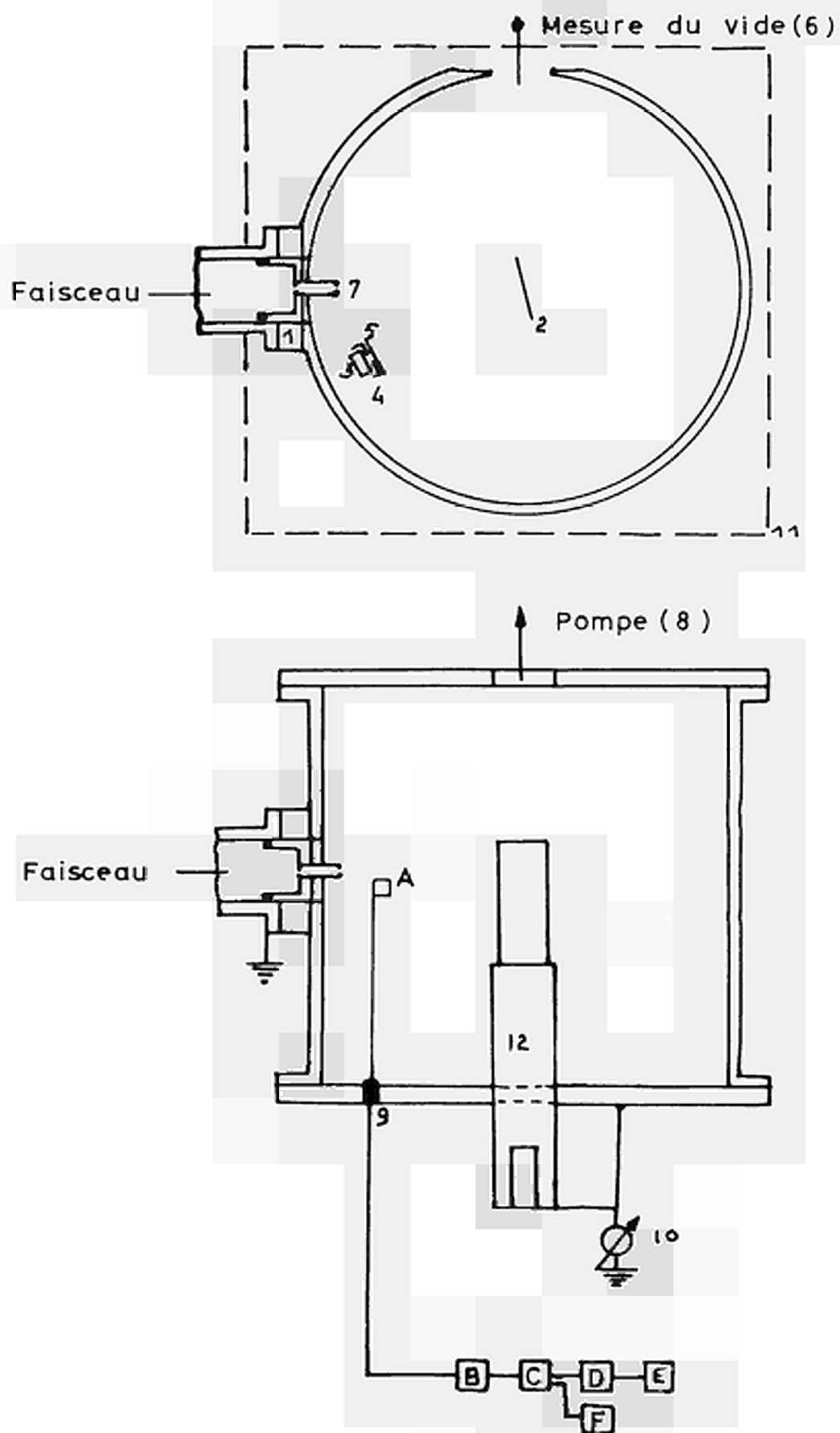


Fig. 1

- 7 : collimateur d'entrée du faisceau dans la chambre à diffusion de 8,5 mm de diamètre, mis à la terre.
- 8 : pompe à diffusion d'huile.
- 9 : sortie signal jonction.
- 10 : intégrateur de courant. Les courants récoltés sur les parois de la chambre à diffusion et sur la cible sont mis en parallèle pour tenir compte des électrons secondaires émis par la cible. Dans ces conditions il peut y avoir une petite erreur dans la normalisation des mesures à des énergies différentes, erreur due à la variation de la différence entre le nombre d'électrons émis par le collimateur 7 et entrant dans la camera et ceux émis par la cible et qui vont sur le collimateur 7.
- 11 : cage de Faraday pour éviter des courants induits sur la chambre à diffusion.
- 12 : porte-cible avec à sa base un trou dans lequel on peut faire couler de l'air liquide pour refroidir la cible par conduction. La cible peut être fixée par une vis, encastrée ou soudée dans une encoche.

ELECTRONIQUE :

- A : détecteur à jonction ORTEC SBFJ (025)
- B : préamplificateur ORTEC 105
- C : alimentation du préamplificateur ORTEC 107
- D : amplificateur linéaire ORTEC 220
- E : analyseur d'amplitude à 400 canaux (Intertechnique SA40B)
- F : polarisation de la jonction et mesure de son courant de fuite pour suivre sa dégradation (ORTEC 210).

III.- RECHERCHE DES CONDITIONS DE TRAVAIL .

Lors de l'irradiation d'une cible contenant de l'oxygène par des deutérons d'énergie supérieure à 500 keV, énergie à partir de laquelle la section efficace devient appréciable, on obtient le spectre de la figure 2. On y observe plusieurs pics, dûs à l'oxygène, mais aussi au carbone et au deutérium.

Spectre de la réaction  $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$

$E_d = 625 \text{ keV}$

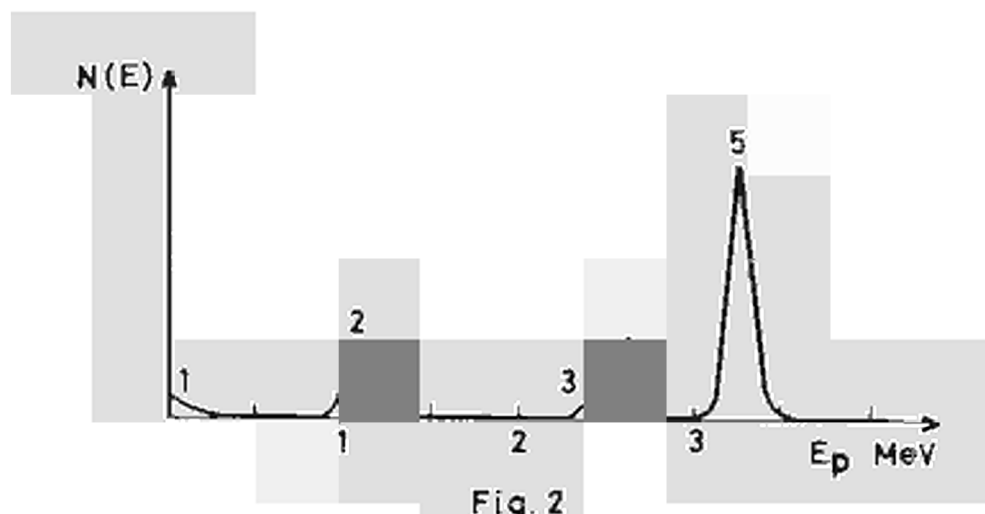


Fig. 2

- 1 Bruit de fond
- 2  $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$  1<sup>er</sup> niveau excité
- 3  $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$  fondamental
- 4  $d(d,p)^3\text{H}$
- 5  $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$

Le nombre de réactions dont les produits sont mesurés par le détecteur est obtenu par la surface du pic correspondant.

L'évaluation de la surface du pic dû aux protons correspondant au niveau fondamental de  $^{17}\text{O}$  (3) devient difficile à cause de la croissance du pic voisin dû à la réaction  $\text{d}(\text{d},\text{p})\text{t}$  (4) provenant du deutérium adsorbé sur la cible lors du bombardement et qui croît en fonction du temps.

D'autre part dans la gamme d'énergie qui nous est accessible le nombre de réactions aboutissant au premier niveau excité de  $^{17}\text{O}$  est plus important que celui aboutissant au niveau fondamental. En conséquence, nous utilisons le pic dû aux protons correspondant au premier niveau excité de  $^{17}\text{O}$ . Ce pic permet d'obtenir plus rapidement une précision statistique donnée sur le nombre de réactions.

Nous avons choisi une énergie de deutérons telle que la section efficace différentielle de la réaction  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p})$  varie peu en fonction de l'énergie dans la couche mince étudiée, dans laquelle la perte d'énergie des deutérons est très faible (de l'ordre de 10 keV). De cette façon le taux de réactions peut être considéré comme constant dans toute l'épaisseur de la couche.

La figure 3 donne l'allure de la courbe de la section efficace en fonction de l'énergie des deutérons. Pour le premier niveau excité de  $^{17}\text{O}$  cette courbe montre un plateau vers 600 keV.

L'énergie des deutérons choisie pour nos expériences était de 625 keV. La section efficace est alors de 1,85 mb/stérad. noyau (6 et 7)

La connaissance de la section efficace, la mesure du nombre de deutérons incidents (au moyen de l'intégrateur de charges), la mesure du nombre de protons reçus par le détecteur dans un angle solide calculé et déterminé expérimentalement, permettent le calcul de la quantité d'oxygène  $^{16}$  présente dans les couches minces.

Il est apparu au cours de ce travail que le nombre de réactions produites sur la cible pour une énergie fixe et une charge incidente déterminée varie avec l'intensité du courant incident. Plusieurs facteurs pouvant influencer les résultats ont été étudiés : type de cible, température de la cible et qualité du vide dans la chambre à diffusion.

$\sigma(E\theta) \text{ } ^{16}\text{O}(dp) \text{ } ^{17}\text{O}^*$  unités arbitraires

$\theta = 156^\circ$

cible acier : 18-8

1<sup>er</sup> niveau excité de l'oxygène 17

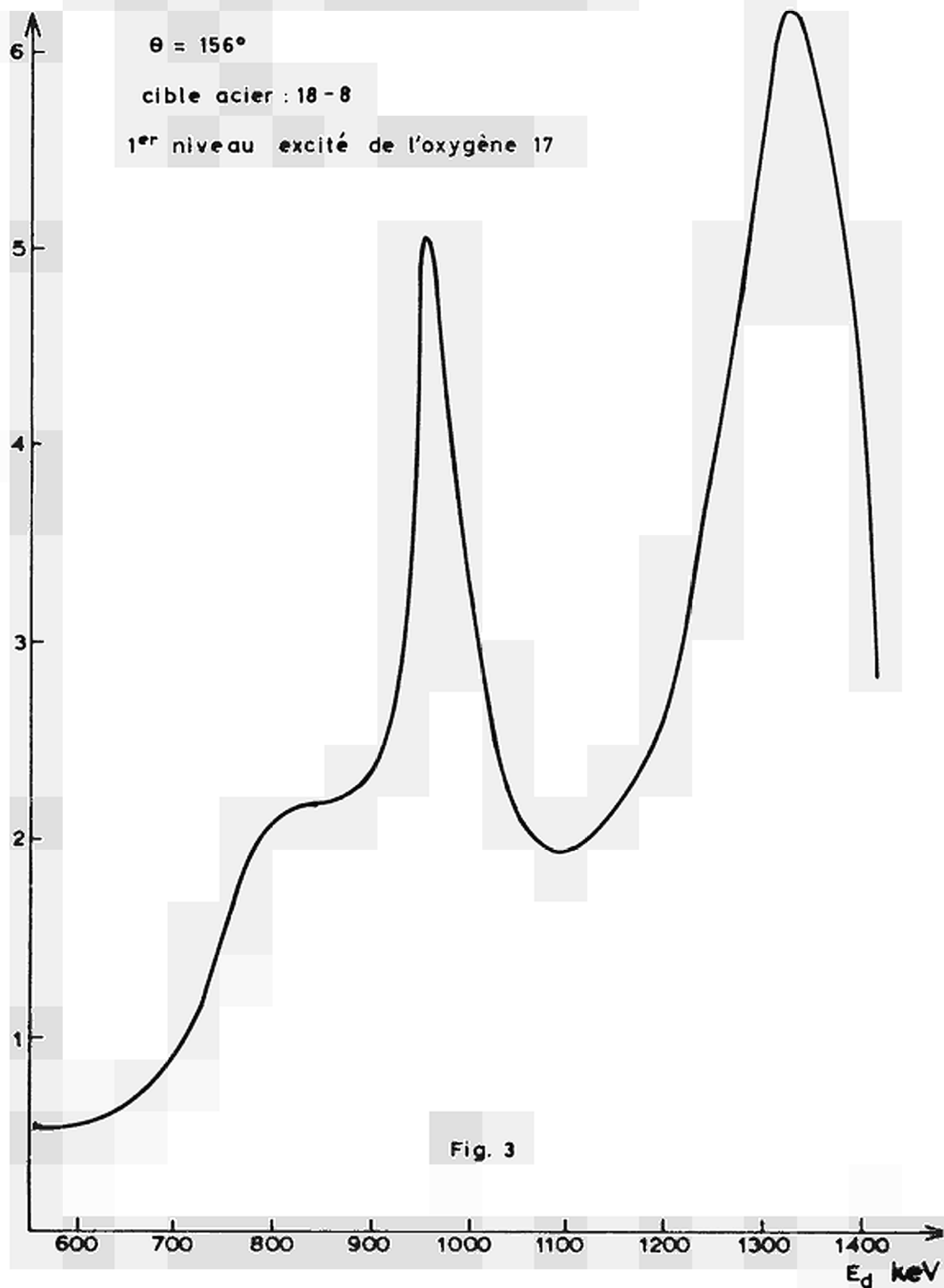


Fig. 3

Le tableau I rassemble les résultats expérimentaux.

a) Type de cible

- 1.- feuille d'aluminium de 0,5 mm d'épaisseur, laminée, et restée à l'air pendant deux mois.
- 2.- feuille d'aluminium de 1 mm d'épaisseur, décapée et restée à l'air pendant une demi-heure.
- 3.- feuille d'aluminium de 1mm non décapée et restée à l'air
- 4.- plaquette d'acier inoxydable 18-8 non décapée.

Pour ce qui est du refroidissement de la cible et de la qualité du vide . les conditions furent imposées.

a) Cible non refroidie

- 1.- Pompe à diffusion à huile en marche avec de l'air liquide dans le piège. Le vide est de  $10^{-5}$  Torr.
- 2.- Pompe à diffusion à huile en marche sans air liquide dans le piège. Le vide est de  $10^{-5}$  Torr. La comparaison avec le cas précédent doit nous permettre de voir l'influence d'éventuelles remontées de vapeurs d'huile.
- 3.- Pompe à diffusion arrêtée. Le vide est de  $10^{-3}$  Torr.  
La comparaison avec les essais précédents doit permettre de voir une influence éventuelle du vide et de l'oxygène entourant la cible.

b) Cible refroidie

Pompe à diffusion en marche avec de l'air liquide dans le piège.  
La comparaison avec les essais précédents peut éventuellement mettre en évidence un effet de la température de la cible sous l'impact du faisceau.

IV.- EXAMEN DES RESULTATS.

Colonne 1 : Une cible d'aluminium laminé et resté à l'air pendant 2 mois a été irradiée dans un vide de  $10^{-5}$  Torr obtenu par un groupe de pompage à diffusion à huile avec de l'air liquide dans le

- TABLEAU I -

RESULTATS EXPERIMENTAUX.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
Nature de la cible	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cible d'Al laminée 2 mois à l'air libre	idem encastree ds le support de cible	Al décapé resté 1/2h à l'air libre	idem 24h. après	idem mais sur un autre emplacem. de la cible	idem après 48h. ds la camera	idem	idem après 60h.	idem	acier inox. 18-8
Vide(Torr)	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>
air liquide										
piège	oui	oui	oui	oui	non	non	oui	oui	non	oui
cible refroidie	non	oui	oui	oui	non	non	non	non	non	non
Rapport des pics pour différents courants.										
10uA/4uA	0,84									
4uA/1uA	0,88	0,91								
3uA/1uA			1,09 puis 1,03	0,83	1,04 puis 1,02	0,95	0,96	0,91	0,89	
1uA/0,1uA					0,93 puis 0,99	0,98	1,02	0,98	1,04	1,07
Reproductibilité des mesures au sein d'un même groupe en %										
10uA	3,5									
4uA	3,5	2								
3uA			2	1	2	1	1	3	1	
1uA	3,5	1	1	1	1,5	2	2	3	2	2
0,1uA					0,5	2	2	3	0,5	1

A chaque chiffre correspond un groupe d'une quinzaine de mesures.



piège. L'épaisseur de la couche en oxygène (sous forme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), était de l'ordre de grandeur de  $8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ . Toutes les cibles en aluminium étudiées ont une épaisseur de cet ordre de grandeur. Une vingtaine de mesures ont été faites pour chacun des courants  $10 \mu\text{A}$ ,  $4 \mu\text{A}$ ,  $1 \mu\text{A}$ , et les surfaces des pics dû à l'oxygène sont comparées en calculant le rapport d'entr'elles pour les différents courants. A un courant donné ces mesures sont reproductibles à 3,5 %. Cependant, à énergie constante et charge totale constante, quand le courant passe de  $10 \mu\text{A}$  à  $4 \mu\text{A}$  la variation du nombre de réactions est de - 16% . Entre  $4 \mu\text{A}$  et  $1 \mu\text{A}$  la variation est de - 12 % c'est-à-dire que si le courant, ou la puissance - puisque l'énergie est constante - varie d'un facteur 10; le nombre de réactions varie de 26%. Les variations se font rapidement par rapport à la durée d'une mesure. En effet, la première mesure qui suit un changement dans la valeur du courant a déjà, à 3,5 % près, la valeur de toutes celles qui vont suivre à ce même courant, donc il ne s'agit pas d'une altération progressive de la cible. Comme la focalisation du faisceau change quand le courant change nous avons vérifié que le cône du faisceau entrant dans la camera ne change pas avec la focalisation. Pour cela nous avons fait des mesures à courant constant mais avec des focalisations très différentes. Aucune différence dans le nombre de réactions n'a été observée. Donc la surface de la cible atteinte par le faisceau ne change pas avec la focalisation. Nous nous sommes posé la question de savoir si les températures différentes prises par la cible sous l'impact de courants différents ne pouvaient être la cause des écarts observés, bien que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  soit un composé particulièrement stable, et nous avons refroidi la cible.

Colonne 2 : La cible a été encastrée dans son support et refroidie à l'air liquide.

On constate dans ces conditions que le nombre de réactions pour un courant constant augmente et le nombre de protons dans le pic passe, par exemple, de 16.000 pour une cible non refroidie à 24.000 pour une cible refroidie ce qui correspond

à une augmentation de 50 %.

Nous comptons poursuivre des expériences avec un plus grand nombre de cibles en essayant de mesurer la température au voisinage de l'impact du faisceau pour vérifier l'effet du refroidissement. Les rapports des nombres de réactions à des courants différents et la reproductibilité des mesures à un courant donné ne dépendent pas du refroidissement de la cible.

Colonne 3 ; Les mêmes essais ont été faits sur un autre échantillon d'aluminium non décapé mais de même origine que les précédents.

Colonnes 4 - 5 : Une cible d'aluminium décapée et laissée 1/2h. à l'air libre a été irradiée.

Le comportement de cette cible est analogue à celui des cibles précédentes, sauf que pour la cible fraîchement décapée on constate une légère augmentation du taux de réactions avec le courant.

Colonnes 6-7-8-9- : On n'a pas noté de différence de comportement quand on travaille dans un vide de  $10^{-3}$  Torr au lieu de  $10^{-5}$  Torr. Il nous faut encore vérifier sur un plus grand nombre de cibles, éventuellement en variant les conditions expérimentales, que l'oxygène résiduel dans la camera ne joue aucun rôle.

Colonne 10 : Nous avons examiné l'influence d'éventuelles vapeurs d'huile provenant de la pompe à diffusion. Nous avons pour cela travaillé avec et sans air liquide dans le piège de la pompe. Le nombre de réactions sur l'oxygène et le comportement de la cible ne changent pas. Par contre si on observe le pic dû au carbone (cf. Fig.4), on constate une faible augmentation en présence d'un piège réfrigéré et une augmentation très nette en l'absence de l'air liquide. A cette augmentation du nombre de réactions sur le carbone ne correspond pas une augmentation proportionnelle sur l'oxygène.

Quand on travaille avec des courants différents on ne remarque pas de variation mesurable du nombre des réactions sur le carbone, soit qu'elle n'ait pas lieu, soit qu'elle s'étale sur un temps beaucoup plus long que la durée d'une mesure.

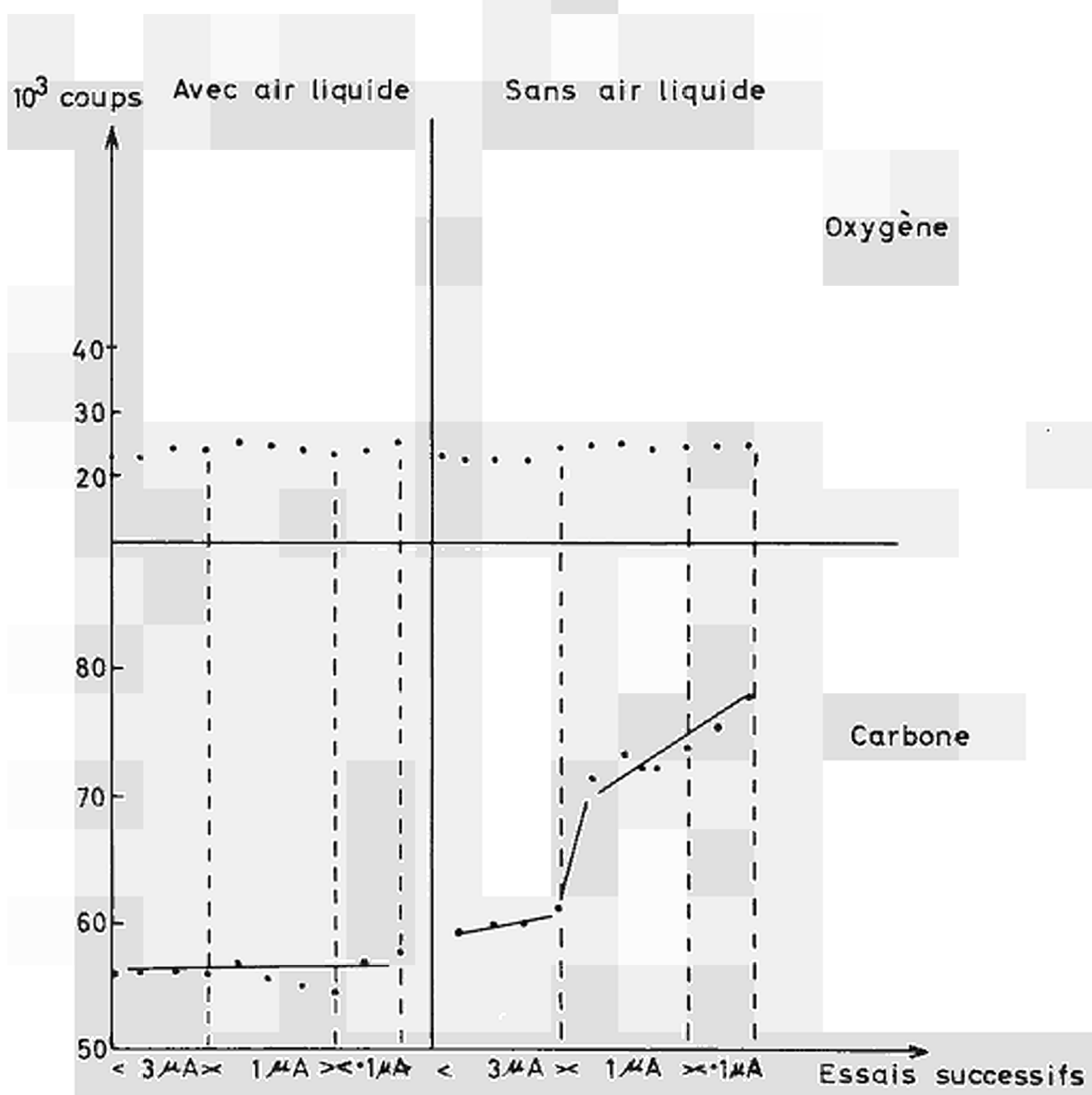


Fig. 4

Nous avons également constaté que pour un courant et une énergie fixes, le nombre de réactions sur le carbone augmente sur une période de quelques heures.

Colonne 11 : Nous avons utilisé comme cible un morceau d'acier inoxydable 18-8.

Le comportement de la cible a été identique à celui des cibles en Al. L'épaisseur d'oxygène est de l'ordre de  $2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  c'est-à-dire quatre fois moindre que pour l'Al. oxydé à l'air pour lequel elle était de  $8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ . Cette cible, ainsi qu'une cible en Zr décapé et laissé à l'air libre pendant 2 mois ont été utilisées pour mesurer la section efficace différentielle de  $^{16}\text{O} (d,p) ^{17}\text{O}^*$ . L'épaisseur de la cible de  $\text{Zr O}_2$  est de l'ordre de  $1,6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  en oxygène. Nous commençons une étude systématique de l'influence des conditions expérimentales (intensité du courant, nature des cibles) sur les valeurs de la section efficace.

Un groupe de pompage comportant une pompe à diffusion à vapeur de mercure a été substituée pendant un certain temps au groupe comprenant une pompe à diffusion de vapeur d'huile. Les vapeurs de mercure qui passent à travers le piège ont détérioré le fonctionnement des détecteurs à semi-conducteurs.

#### V.- CONCLUSIONS.

Nous avons utilisé la réaction  $^{16}\text{O} (d,p)$  pour mesurer l'épaisseur de couches superficielles minces d'oxydes sur des métaux.

Pour des cibles d'oxygène dans la gamme de 1 à  $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  correspondant aux couches d'oxydation à l'air, et pour des variations de puissance appliquée d'un facteur 50 sur  $1 \text{ mm}^2$  (0,1 à 5  $\mu\text{A}$  de courant), les variations maximum du rendement de réaction sont de l'ordre de 20 %.

D'autre part on peut constater que la reproductibilité des mesures est très bonne (de l'ordre de 3 %), si les conditions expérimentales sont gardées constantes.

Toutefois, l'ensemble des mesures que nous avons rapportées démontre qu'il y a lieu d'étudier très soigneusement les variations de concentration d'oxygène provenant des conditions expérimentales.

Nous comptons vérifier si pour des cibles plus épaisses, les variations de rendement liées aux variations de courant sont encore aussi importantes.

La sensibilité de la technique est illustrée par l'exemple suivant : Pour une mesure de 3 min. avec un courant de 3  $\mu\text{A}$ , on obtient environ 5.000 coups dans le pic de protons pour une cible de 1,6  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ .

La considération du bruit de fond accompagnant le spectre permet d'estimer que la limite de détection est nettement inférieure à 0,1  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ .

Nous avons appliqué la méthode à la mesure des pellicules d'oxydes naturels des métaux comme l'Al., Zr et l'acier inoxydable.

Nous tenons à remercier le Professeur Ph. ALBERT, directeur de recherches au CNRS qui a suggéré ce travail.

VI.- BIBLIOGRAPHIE.

- 1) M. Peisach, D.O. Poole, 2<sup>nd</sup> International Conference on electron and ion beams Science and Technology, New-York, April 1966.
- 2) M. Peisach, D.O. Poole, in "Modern Trends in Activation Analysis", Proceedings of 1965 Intl. Conf. p. 206 - Texas A and M. University, College Station, Texas 1965.
- 3) S. Rubin, Nuclear Instrument and Methods 5 (1959) 177-183.
- 4) O.U. Anders, Analytical Chemistry - Vol. 38, n° 11 - 1442-1452.
- 5) G. Amsel - Aarhus Conference on ion accelerators and their application to Physics 14 juin 1965.
- 6) N. Longequeue, H. Beaumevielle, E. Ligeon, J.P. Longequeue et M. Souda: Journal de Physique - Tome 26, juin 1965 - pp. 367-371.
- 7) H.C. Kin, R.F. Seller, D.F. Herring, K.W. James - Nuclear Physics 57 (1964) 526-530.

## DISCUSSION

Mr. de GOEIJ

For small surface layers the range of the used deuterons is much larger than thickness of the surface layer.

Have you used deuteron beams which are not perpendicular to the surface, so that a relative greater part of the range is in the surface layer ?

Mr. QUAGLIA

La cible est perpendiculaire a la bissectrice de l'angle fait par le faisceau et la direction détecteur cible.

Le détecteur étant placé à 156° à l'arrière.

Mr. MARKOWITZ

If low surface amounts, such as you have mentioned 0.1 to 0.01  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , are present, and you have less than a monolayer of adsorbed oxygen or various metals, one might find tricky results - variation with beam intensity and heating, etc. - due to active sites on the surfaces ; chemistry might still be going on during bombardment in the vacuum systems of accelerators and scattering chambers.

Mr. CUYPERS

Votre explication me parait certainement valable pour ces faibles teneurs. En realité nous ne sommes jamais descendu en dessous de 1,6  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  en oxygène. Et à ces teneurs ce phénomène est encore très important.

Mr. ALBERT

Quand vous remettez à basse température le piège à azote liquide, observez vous une diminution de la hauteur du pic du carbone, ou celui-ci reste-t'il à la valeur atteinte après sa croissance sous vide sans piège à basse température ?

Mr. QUAGLIA

Quand on travaille avec l'air liquide le carbone varie peu ou du moins très lentement. Quand on enlève l'air liquide alors le carbone augmente . Si on remet l'air liquide alors le carbone reste constant mais à la valeur supérieure atteinte précédamment.



The Examination of Surfaces by Scanning with Charged Particles

by

T. B. Pierce

(Analytical Sciences Division, A.E.R.E., Harwell, Nr. Didcot, Berks).

ABSTRACT

Investigations have been carried out to evaluate charged-particle scanning as a method for the micro-examination of surfaces. Finely collimated beams of particles are allowed to fall on the sample, and information about the composition of the samples is obtained from analysis of the particle or  $\gamma$ -ray spectra accumulated during the irradiation. By moving the position of the target relative to the beam, different parts of the sample surface can be examined and hence a knowledge of the change in composition of the sample over short distances can be built up. With the very simple target assemblies used for these feasibility studies, beams with effective diameters of not less than 100 $\mu$  have been employed for both elemental and surface layer analysis.

The rapid loss of energy of charged particles during passage through matter imposes some restriction on the use of charged particle activation analysis for bulk analysis, when inhomogeneous samples are investigated, particularly when the composition of the volume of sample irradiated is not representative of the composition of the sample as a whole. On the other hand the low depth of penetration of charged particles can be used with advantage for the examination of surfaces, since, if the particle energy is kept low, the radiation yield which is assayed for the analytical determination, will be emitted from a thin section of the sample near to the surface. Further if the diameter of the beam is limited by careful collimation, or some other means, some spatial resolution is possible in the lateral direction, thus permitting different parts of the surface to be examined successively by a scanning technique. An additional attraction of charged particle irradiation is that particles of low energies will be restricted by the Coulomb Barrier to reaction with elements of low atomic number, which are just those elements which are most difficult to determine by the more established methods of surface analysis, such as the electron microprobe. In this paper, preliminary work is described which was instituted to evaluate the use of charged particle scanning as an analytical technique. Products of the interaction of the particle beam with the target were analysed by two separate methods, by particle analysis when elastic scattering was employed to examine surface layers, or by  $\gamma$ -ray spectrometry when the prompt  $\gamma$ -rays emitted as a result of nuclear reaction were measured.

#### EXPERIMENTAL

2, 3 and 5 Mev and tandem electrostatic accelerators and an 0.5 Mev Cockroft-Walton set were used for this work as machine time permitted:  $\gamma$ -rays emitted from the sample during irradiation were detected by a 3" x 3" sodium iodide scintillator, particles were counted by means of a silicon semi-conductor detector.

Signals from the detectors were amplified and fed to single or multi channel pulse height analysers in the usual way; analysis of the  $\gamma$ -spectra was carried out by a least-squares fitting procedure using computer calculation. The particle beam falling on the sample was monitored by feeding the current from the target assembly to the beam current integrator, and counting equipment was controlled by the integrator when the radiation spectrum emitted from the sample during irradiation to a known particle dose was required.

Samples were mounted in the accelerator vacuum on a table that could be moved in two directions at right angles to each other and to the beam. Movement in one direction was controlled by a micrometer graduated in 10 micron steps, movement in the second direction was relatively coarse and was generally pre-set before a scan. Scanning was discontinuous, that is to say targets were irradiated with the table stationary and in between irradiations the table was moved to a new position to permit the beam to fall on a fresh area of the target.

A fine particle beam was obtained for this work by mechanical collimation; hole sizes down to 30 $\mu$  were employed in the final stop for reducing the beam size. The sample was separated from the final stop by a distance of 4-5 inches; while this obviously permitted spread of the beam between stop and sample it enabled the  $\gamma$ -ray detector to be satisfactorily shielded from any radiation that might be emitted from the stop.

Two different types of targets were scanned, films of heavy elements on light element backings prepared by vacuum evaporation and geological specimens. Geological specimens were cut, mounted in resin and ground mechanically with 4 different grades of silicon carbide papers. A satisfactory finish was finally obtained by polishing with 3 micron diamond paste.

#### RESULTS AND DISCUSSION

A method chosen for a particle scanning technique must fulfil a number of requirements. It must provide sufficient characteristic radiation from the sample with the beam current available for enough counts to be accumulated reasonably quickly.

This permits the scan to be completed in a realistic time. In practice a compromise between beam current and resolution is usually necessary. The irradiation must yield characteristic radiation which is sufficiently free from interferences to provide meaningful answers. When  $\gamma$ -ray spectrometry is used to identify the radiation yield from different elements in a complex sample the usual restrictions of  $\gamma$ -ray spectrometry apply. Germanium counters were used to provide qualitative identification of  $\gamma$ -lines and computer processing applied to scintillation spectra to obtain quantitative data. In addition the usual nuclear interferences further complicate spectral analysis. The importance of this type of interference increases as the concentration of the element to be determined becomes smaller. The examples given here are only concerned with major element analysis and at this level nuclear interference was no problem.

The energy of the beam incident on the target must be carefully controlled so that reaction yield from particles penetrating into or scattered within the target does not come from such a large volume so as to offset the resolution obtained by very careful collimation of the beam. A further practical restriction in this work was that the very simple target assembly employed for moving the sample was not remotely controlled, but manually operated and in order to avoid switching the beam off and entering the target room in between irradiations the radiation levels in the target rooms had to be kept low. Thus samples were only irradiated with  $\alpha$ -particles and protons and methods for important light elements such as carbon, nitrogen and oxygen, which involved deuteron irradiation, were not investigated. The distance of 4-5 inches between the final collimating stop and the target was sufficient to permit substantial changes in beam profiles and in order to gauge the size of the beam on the target samples of known form and composition were scanned. These were foils of aluminium held between sheets of copper and scanned end-on so that the beam passed over a copper-aluminium-copper cross-section.

The aluminium counts from the inelastic scattering reaction  $^{27}\text{Al} (p, p') ^{27}\text{Al}$  were obtained and analysed to obtain the effective beam diameter assuming the beam to be circular in cross-section. The size of the beam on target was found to vary

from machine to machine and also, of course, at different times on the same machine if adjustments were necessary to the beam optics to bring the beam back on target to compensate for drift in magnet, lenses etc. Typically a beam passing through a  $180\mu$  hole was found to give a calculated effective beam diameter of from between 200 and  $220\mu$  on target.

The application of elastic scattering to analysis has been demonstrated by a number of authors (1)-(4).

The method is particularly valuable for investigating a ~~thin~~ layer of a heavy element on a lighter substrate as the low energy transfer from the incident particle to the heavy nucleus gives a peak in the scattered particle spectrum which is clear of the Rutherford Plateau from the lighter substrate. This method has been used to investigate the distribution of gold in thin films on aluminium and silica backings. Fig.I. shows results obtained from the scan of a piece of aluminium with 2.5 Mev protons on which different thicknesses of gold have been deposited by vacuum evaporation. The numbers given on the figure correspond to widths of the layers found from the particle scanning data, the figures in parenthesis are values found by optical microscopy.

In view of the limitations imposed on the choice of particle by use of the simple target assembly 4.0 Mev protons were used for elemental analysis. Protons of 4.0 Mev can induce inelastic scattering reactions in many of the light elements and the intensity of the radiation emitted by the excited nuclei during irradiation is sufficient to be easily measured with a  $3'' \times 3''$  sodium iodide scintillator with an incident beam current of a few nano amps. We have used 4.0 Mev protons to examine the variation in composition of a number of geological samples and as an example, the scanning of a stony meteorite, Chandakapur is reported here. Methods of analytical determination, based on the measurement of the prompt  $\gamma$  radiation were similar to those previously reported. (5)-(6).

$\gamma$ -ray contributions from the major elements magnesium, aluminium, silicon and iron could be seen easily in the prompt  $\gamma$ -spectra from the meteorite.

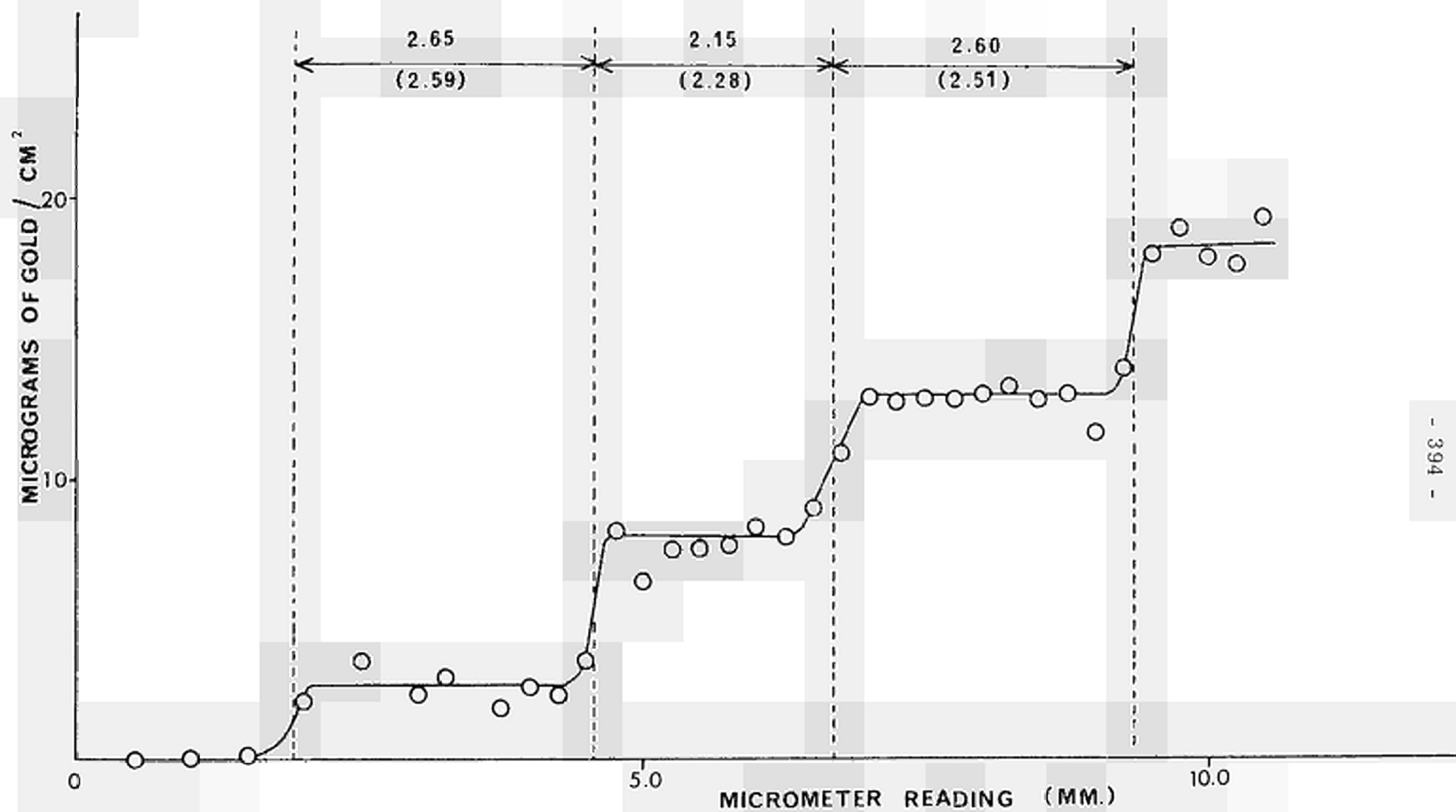


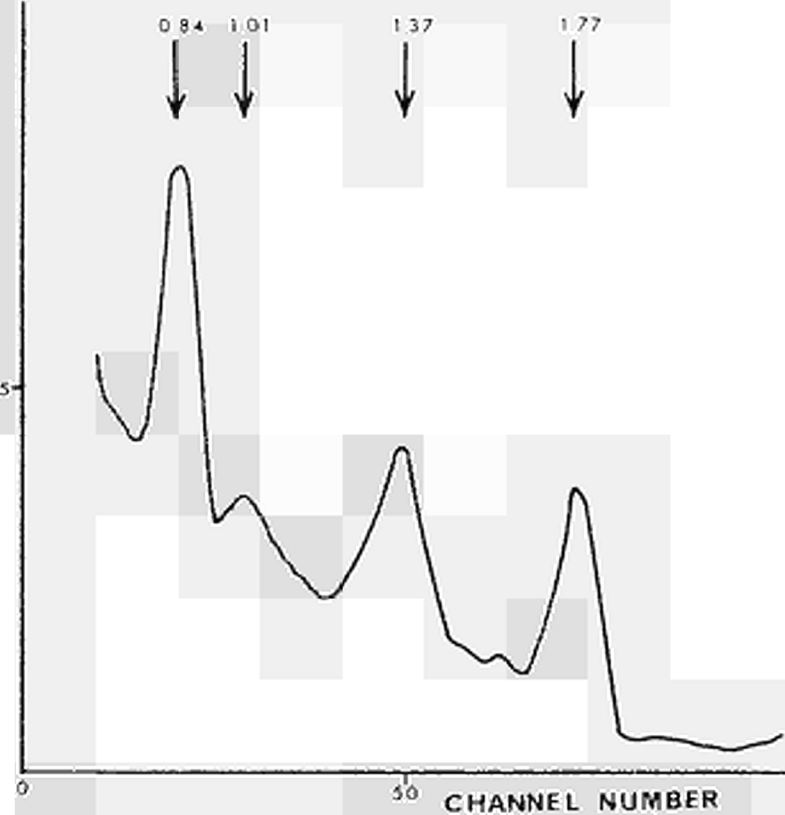
FIG. 1

$\gamma$ -rays dominating the spectra had energies of 1.37, 0.84 and 1.01, 1.77 and 0.84 Me from the nuclei  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{28}\text{Si}$  and  $^{56}\text{Fe}$  respectively. The difference in the spectra with the beam falling mainly on the metal and on the silicate phases, can be seen in Fig.II. Fig.III demonstrates the change in elemental composition that occurs as the beam crosses two separate metal inclusions. As would be expected, the iron contribution increases and the contributions from the other elements decrease as the beam falls on the metal phase.

The utility of particle scanning will depend upon the resolution that can be obtained by the method. This in turn will be governed by the intensity of beam that is transmitted through very small holes, if mechanical collimation is to be retained as a means of producing a well-defined beam. 4 elements were determined simultaneously in the scans yielding the results recorded in Fig.III, but it would clearly be an advantage to determine more than 4 elements at a single pass. The number of elements that can be measured will depend upon the techniques of  $\gamma$ -ray spectrometry and clearly the advent of germanium counters offers the opportunity of substantial improvement. Both these aspects of charged particle scanning are at present being actively considered at Harwell.

Fig. II.  
Y-spectra with beam of 4.0 Mev protons mainly on (a) metal and  
(b) silicate phases of meteorite.

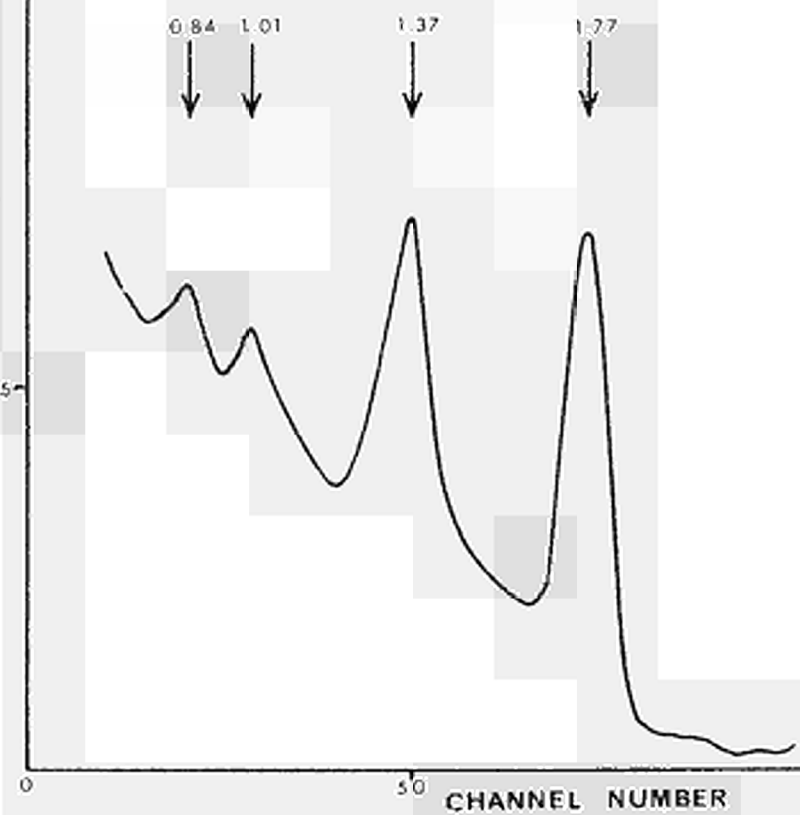
COUNTS  $\times 10^3$  / 2.0 MICROCOULOMBS



(a)

FIG. 2

COUNTS  $\times 10^3$  / 2.0 MICROCOULOMBS



(b)



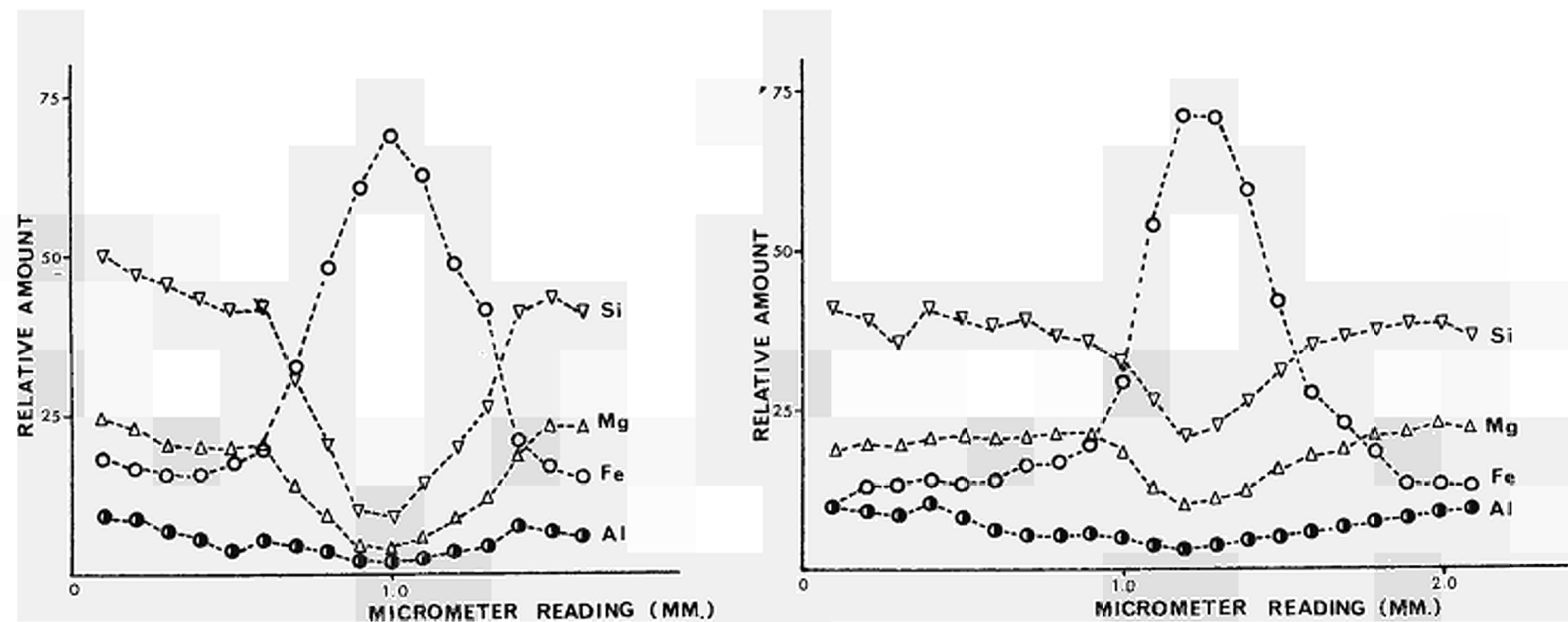


FIG. 3

Fig.III. Scans accross two separate metal inclusions in the stony meteorite.

REFERENCES

- (1) S. Rubin, T. O. Passell and L. E. Bailey.  
Analyt. Chem. 29, 1957, 736.
- (2) J. H. Patterson, A. L. Turkevich and E. Franzgrote.  
J. Geophysical Research 70, 1965, 1311.
- (3) M. Peisach and D. O. Poole.  
Proc. 1965 Int. Conference on Modern Trends in Activation Analysis,  
held in College Station, Texas, U.S.A. April 19-22, 1965, p.206.
- (4) O. U. Anders, Analyt. Chem. 38, 1966, 1442.
- (5) T. B. Pierce, Proceedings of the meeting "Practical Aspects of  
Activation Analysis with Charged Particles", Grenoble. June 23rd 1965,  
EUR 2957 d,f,e.p.53.
- (6) T. B. Pierce, P. F. Peck, D.R.A. Cuff, The Analyst 92, 1967, 143.

## DISCUSSION

Mr. QUAGLIA

Nous envisageons de faire du scanning avec une lentille quadripolaire et ensuite un système de balayage genre television; or vous semblez rejeter cette solution, peut-on vous demander pourquoi ?

Mr. PIERCE

We have not discussed the possibility of scanning by beam deflection, and are continuing to develop the method. However our first scanning results have been obtained after mechanical collimation of the beam because this is easier to do.

Mr. HOLM

What do you see as the logical extension of this technique, perhaps a computer plus a solid state detector with a multichannel analyzer ? Can you comment on the sensitivities you expect ?

Mr. PIERCE

Our objective is to develop methods for following the reaction of light elements such as carbon, nitrogen and oxygen. The limits of elements that we are able to determine depend on the limitations of  $\gamma$ -spectrometry and interferences. Many prompt-radiation techniques are capable at determination down to the ppm level in the most favorable cases, but unfortunately " real " analysis are rarely the most favorable cases.

Mr. HOLM

Have you considered using  $^3\text{He}$  because of its shorter range and the greater resolution that would be possible. Would you elaborate on the prompt  $\gamma$ 's from  $^3\text{He}$  on C ? An adaption of this technique might be possible for channeling experiments. One would tilt the sample instead of linear scanning, and would count the prompt gamma rays. It might be possible to do the experiments on the location of

impurities within the crystal structure without counting after the irradiation.

Mr. PIERCE

I'm sure that prompt  $\gamma$ -rays could be measured to monitor channeling. I believe some of the early channeling work was based on the measurement of prompt  $\gamma$ -rays.

Mr. WOHLLEBEN

Ist es richtig, dass der Vorteil dieser Methode - gegenüber der Mikrosonde - besonders bei der Anwendung auf leichte Elemente liegt ?  
Verglichen mit einer Mikrosonde ist die Fleckgrösse noch relativ gross.  
Welche Fleckgrösse lässt sich wohl erreichen ?

Mr. PIERCE

There is no difficulty in reducing the size of the beam. The difficulty which does arrive is the problem of getting sufficient beam through the small hole to give a measurable signal. When small beams are used scattering within the sample rather than the beam diameter will limit resolution.

Mr. FLEISCHER

What ion density do you expect to get on target because ion density is of course the important parameter in this work ?

Mr. PIERCE

At the present time we are planning to utilize beams of  $H^-$  and  $D^-$  extracted from a cyclotron to produce small beams. If the negative hydrogen and deuterium pass through a foil into a small hole only those which pass through the hole will have then negative charge. Thus if an analysing magnet is used with the foil at one focus and the target at the other, the minimum spot size will be determined by the hole diameter and the quality of the bending magnet.

Mr. KRAMER

Comparing your method with the mass-spectrometer, can you say something about geometrical definition and sensitivity ?

Mr. PIERCE

This work is in its very early stages yet and I dont feel that until we obtain more information I could make a meaningful comparison.



APPAREILLAGES UTILISES POUR L'IRRADIATION  
D'ECHANTILLONS METALLURGIQUES A L'ACCELERATEUR LINEAIRE  
ET AUX DEUX CYCLOTRONS DE SACLAY

par

Ch. ENGELMANN, P. GRAEFF, C. RE

C.E.A. France - C.E.N. Saclay

Abstract

The accelerators now fitted with irradiating equipment with a view to their use for activation analysis are:

(a) The variable-energy linear accelerator with a range of about 15-45 MeV. The average intensity of the electron beam is some tens of  $\mu\text{A}$ . The specimens are despatched from our laboratory 200 m away in aluminium cartridges.

(b) The fixed-energy cyclotron, used chiefly for activation by alpha particles. The beam intensity is several  $\mu\text{A}$ . By means of a remote-controlled probe with an aluminium window 50  $\mu$  thick, cartridges can be irradiated in the air outside. Positioning is by hand. The specimen is automatically recovered in the compressed-air circuit at the end of the irradiation.

(c) The Philips variable-energy cyclotron. A quadrupolar system is used to focus the beam on the specimen. The irradiation area can be defined by means of an assembly of remote-controlled lips. The specimens are irradiated under vacuum. Positioning and recovery are by hand. A compressed-air circuit is installed for the receipt and despatch of specimens. This cyclotron is mainly used for proton and helium-3 irradiations. The energies are adjustable from a few MeV to 25 and 35 MeV respectively for the two particles. The beam intensity will be several  $\mu\text{A}$ .

These two cyclotrons are situated 500 and 600 m away from our laboratory.

Lastly we give a very brief description of a new irradiation device for a rotating cyclotron designed for 24 specimens, with automatic loading and unloading.



## I - INTRODUCTION -

Dans les techniques d'analyse par activation au moyen de particules chargées ou de photons  $\gamma$ , les installations d'irradiation occupent une place prépondérante.

Il s'agit en effet d'irradier d'une façon homogène dans des conditions expérimentales bien définies des échantillons, de sorte que les activités induites, d'une irradiation à l'autre soient reproductibles.

Les problèmes les plus délicats qui se rencontrent dans ces types particuliers d'irradiations sont :

- la connaissance du nombre exact de particules reçues effectivement par l'échantillon. Par suite des phénomènes d'émission secondaire, cette mesure est loin d'être simple et soulève de nombreuses difficultés expérimentales.
- le refroidissement de l'échantillon pendant l'irradiation. Très simple quand chargement et déchargement sont manuels, ce problème s'avère très complexe dès que les échantillons sont expédiés par pneumatique.

Notre laboratoire est ainsi relié par l'intermédiaire d'un réseau de circuits pneumatiques à des dispositifs d'irradiation décrits ci-dessous. La vitesse des cartouches dans les pneumatiques est voisine de  $10 \text{ ms}^{-1}$ .

La vue d'ensemble de la figure 1 représente les installations pneumatiques dans le laboratoire. Les cartouches irradiées peuvent être aiguilées soit dans une cellule en plomb d'épaisseur 5 cm, soit dans une hotte ventilée pour les faibles activités.

## II - INSTALLATIONS DANS LA SALLE DES CIBLES DE L'ACCELERATEUR LINEAIRE -

---

Les irradiations sont faites dans le rayonnement de freinage produit par les électrons de grande énergie sortant de l'accélérateur. Schématiquement l'ensemble de conversion est disposé comme représenté sur la figure 2.

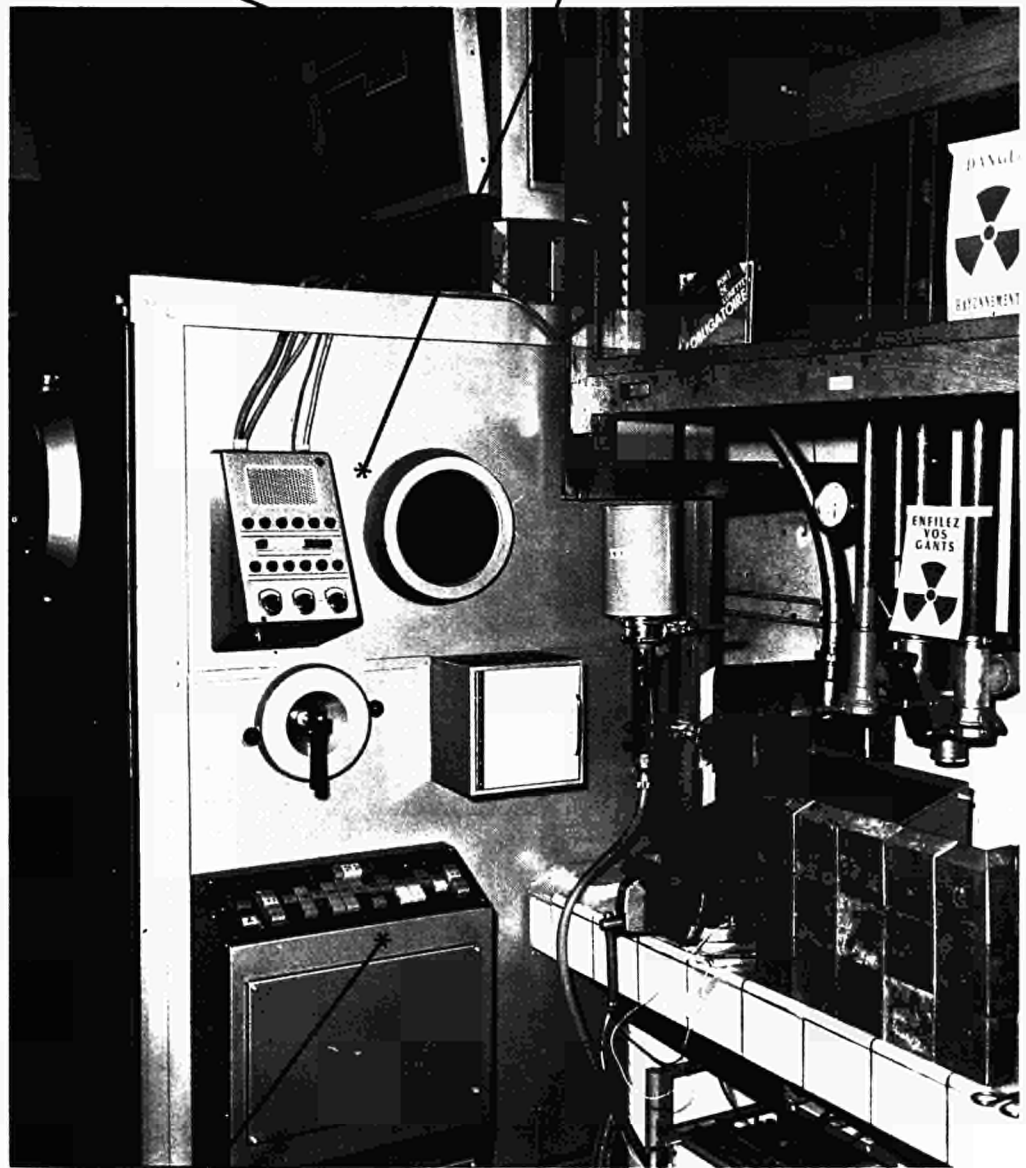
Deux installations existent. L'une alignée dans l'axe d'une déviation électromagnétique, la seconde dans la voie directe. Dans les deux cas, les cartouches sont refroidies par air comprimé. Elles sont en aluminium pur. Les divers types utilisés sont représentés sur les figures 3 et 4.

### A. Déviation (figure 5)

Les cartouches arrivent perpendiculairement au faisceau. Un système de positionnement permet de les placer correctement dans l'axe par une rotation de  $90^\circ$ . Toutes les manœuvres sont contrôlées par des contacts électriques dont les signaux sont reportés sur un pupitre général. L'ensemble du montage peut se déplacer suivant deux directions perpendiculaires par l'intermédiaire de deux moteurs mis en marche depuis le pupitre. L'expérience montre en effet qu'il est toujours très difficile d'aligner le faisceau sur la cible. Avec cette installation après contrôle de sa position sur le quartz, on peut centrer les cartouches exactement dans l'axe. Un changeur de cible également télécommandé permet soit de placer le quartz ou une cible quelconque dans le faisceau d'électrons.

Synoptique

Cellule blindée



Commande d'alguillage

**POSTE DE DEPART ET D'ARRIVEE DES PNEUMATIQUES**

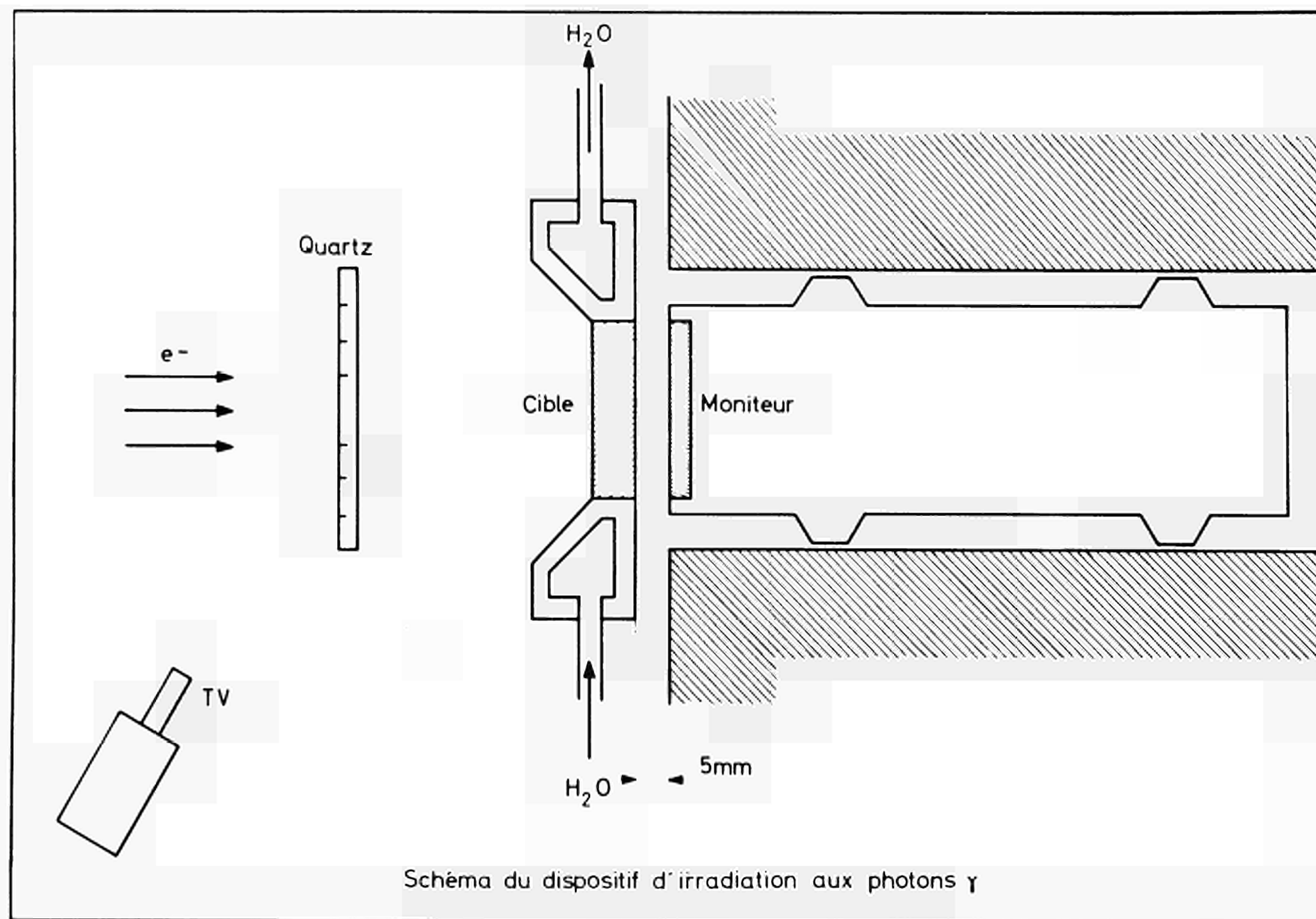
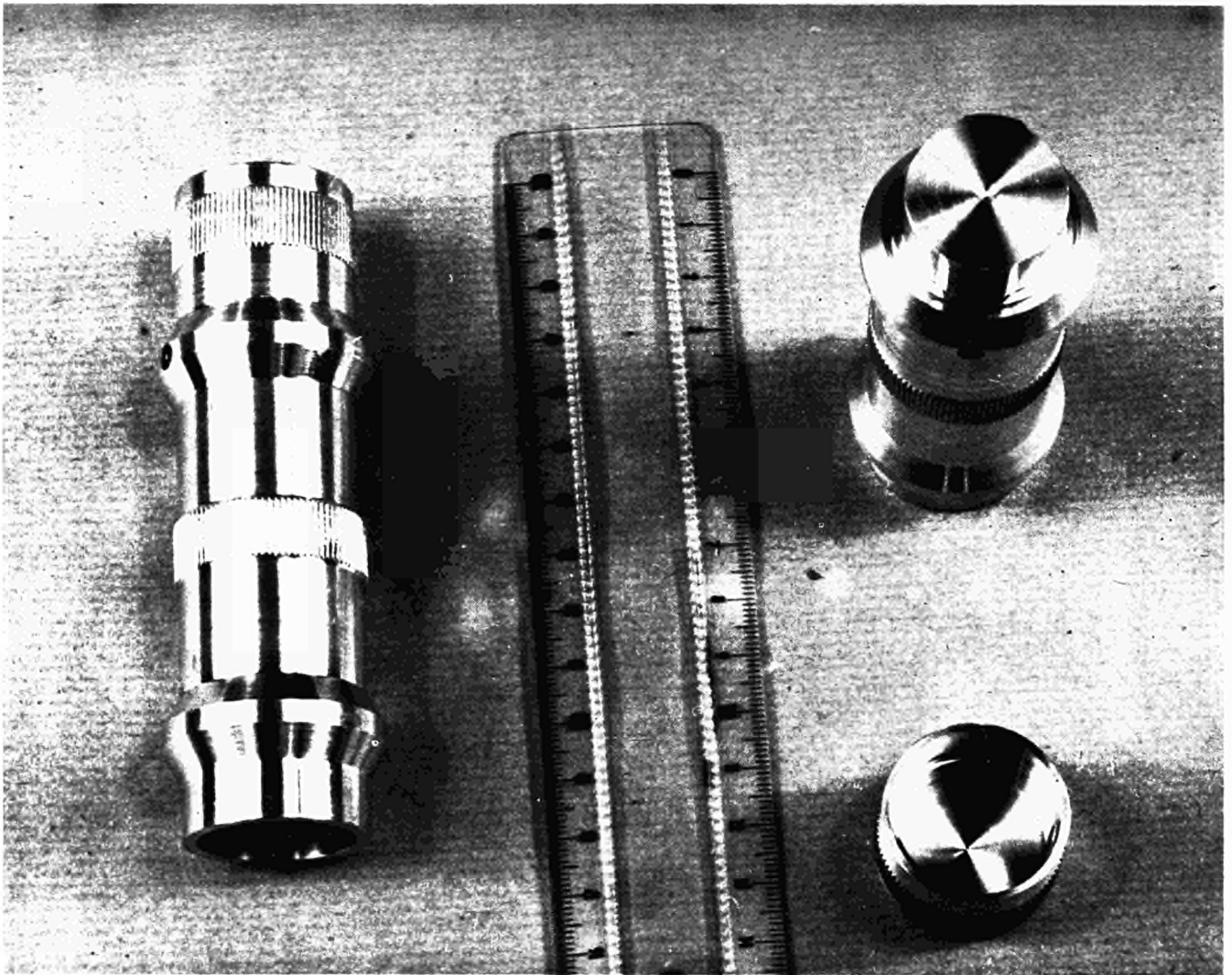


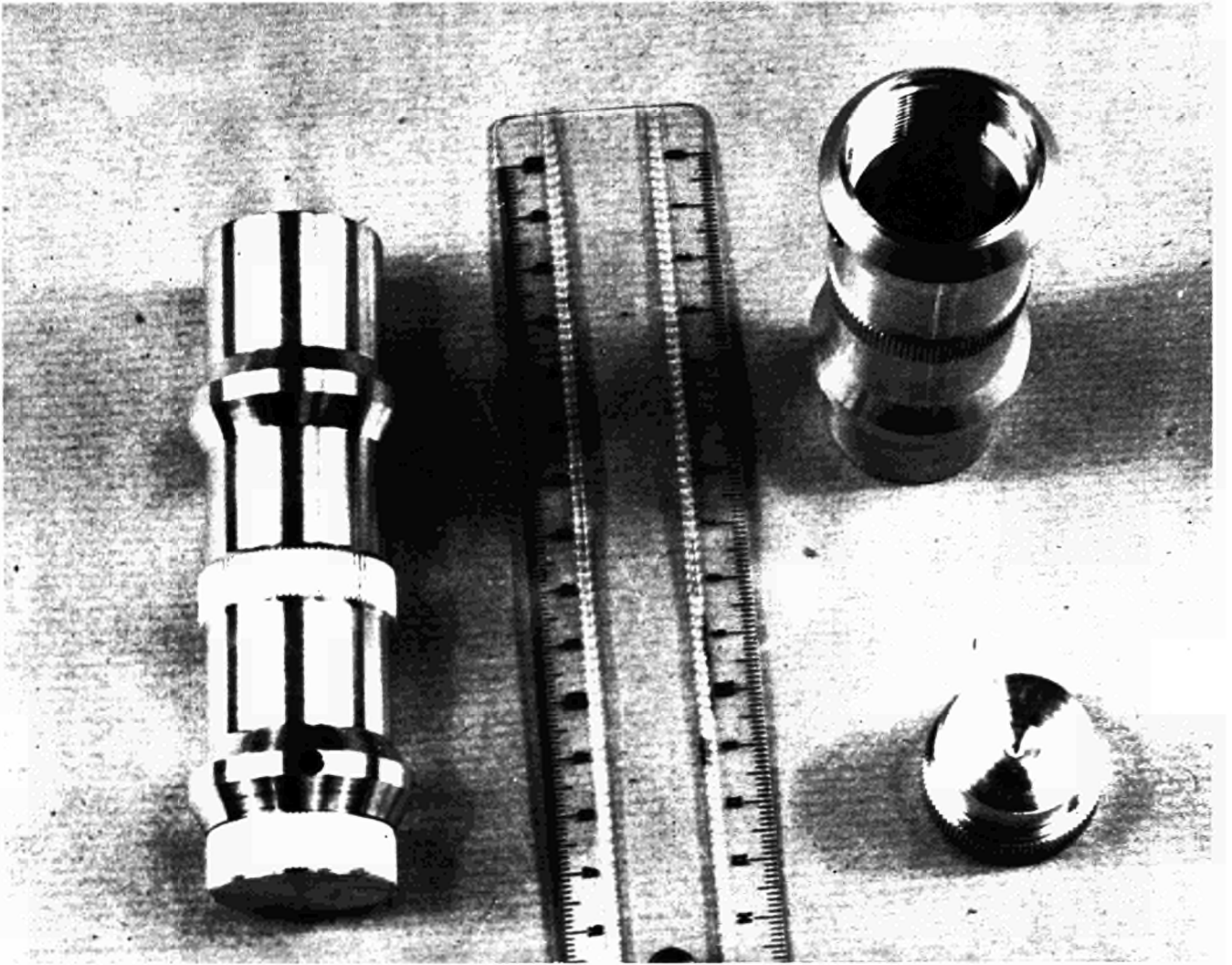
FIG. 2



# CARTOUCHE POUR IRRADIATION DANS LES PHOTONS

PETITS ECHANTILLONS

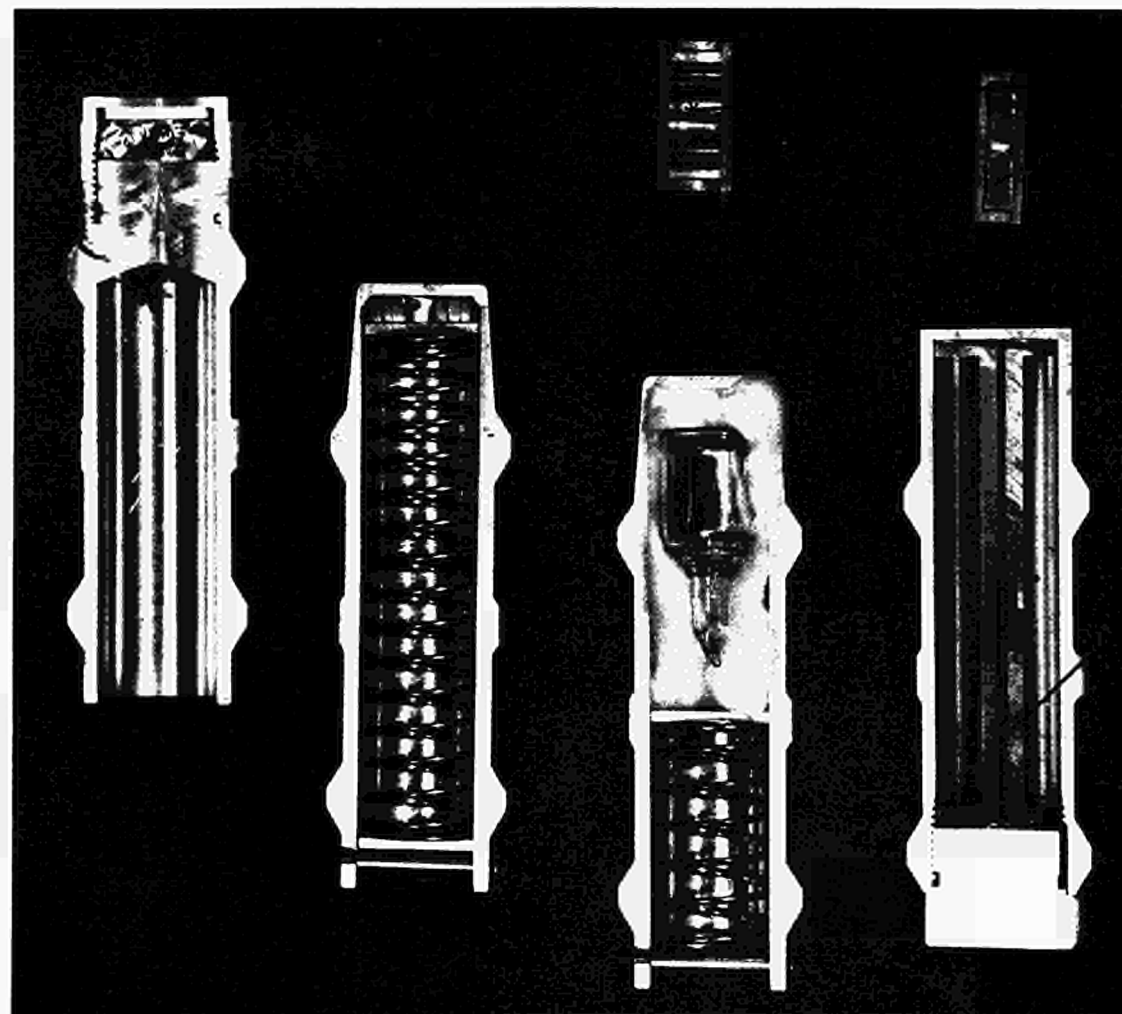
FIG. 3



## CARTOUCHE POUR IRRADIATION DANS LES PHOTONS

ECHANTILLONS DE GRAND VOLUME

FIG. 3 bis



Boîtes de comptage Cu

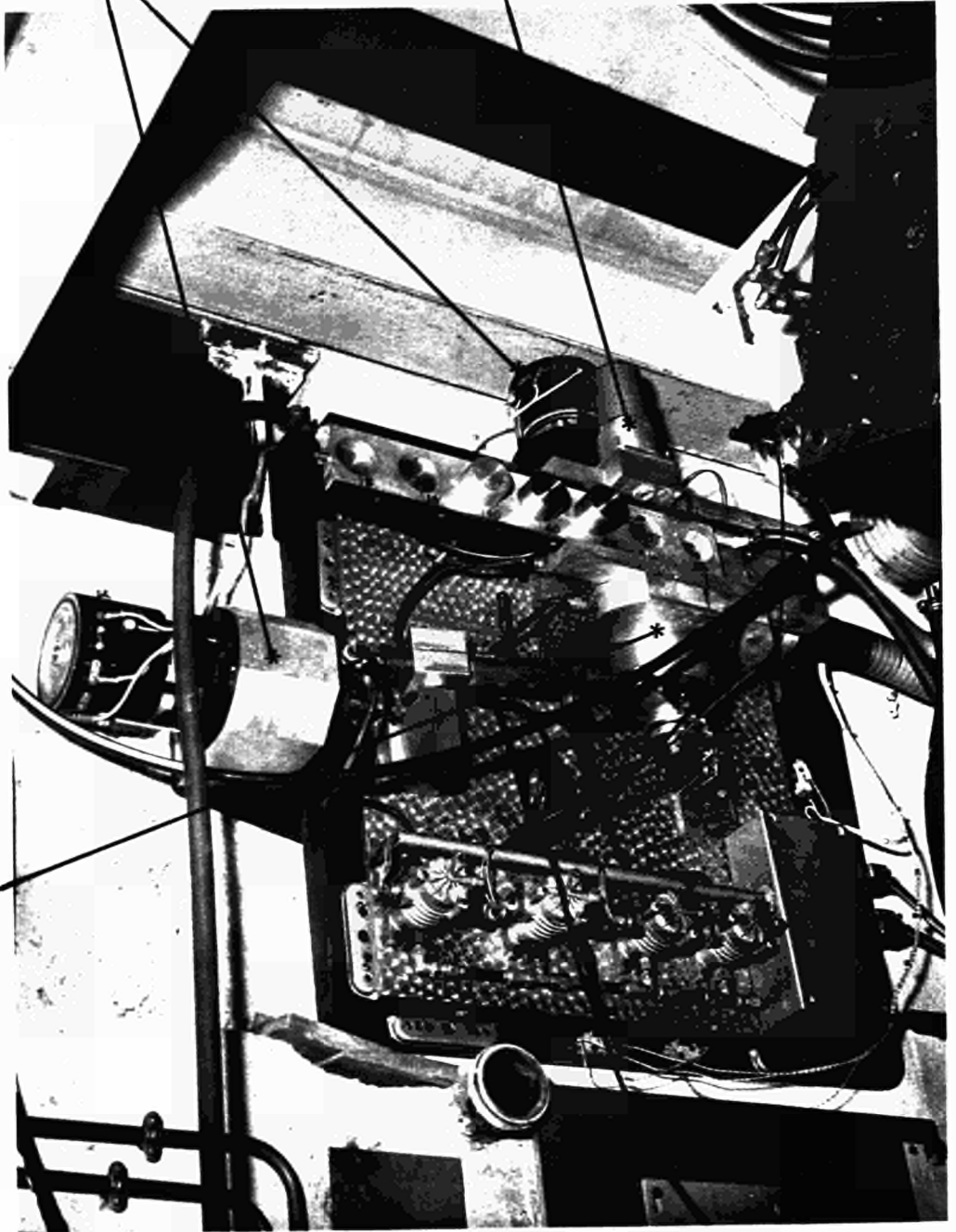
Dispositif de mesure du  
faisceau axial

## CARTOUCHES POUR IRRADIATION DANS LES PHOTONS

FIG. 4

Moteurs de positionnement

Changeur de cibles



Bloc de rotation des  
cartouches

## MONTAGE D'IRRADIATION DE LA VOIE DEVIEE

FIG. 5



Pour nos expériences sur l'étude des cibles, cette possibilité de les changer automatiquement est indispensable. Après quelques irradiations il est en effet impossible d'entrer dans la salle des cibles avant plusieurs heures. L'activation des matériaux environnants par les photons de freinage est toujours très importante.

Les cibles sont refroidies par eau et isolées électriquement pour mesurer l'intensité du faisceau.

Pour éviter un échauffement excessif des échantillons, il est très important d'avoir une cible d'épaisseur supérieure au parcours des électrons et dont le diamètre est plus grand que celui du faisceau.

#### B. Voie directe

Ce dispositif est beaucoup plus simple que le précédent (voir plan d'implantation figure 6). La cartouche arrive dans l'axe du faisceau pour se placer dans un logement en rotation par l'intermédiaire d'une petite turbine à air comprimé, dont le débit permet de régler la vitesse de rotation à une centaine de tours par minute. Un schéma sommaire du système est représenté sur la figure 7, une vue d'ensemble figure 8.

Comme ci-dessus, un changeur de cible télécommandé comportant un quartz de contrôle est placé devant l'appareil. Enfin, en position d'irradiation, la cartouche intercepte un spot lumineux qui éclaire une photodiode. Le signal électrique ainsi obtenu indique la mise en place correcte.

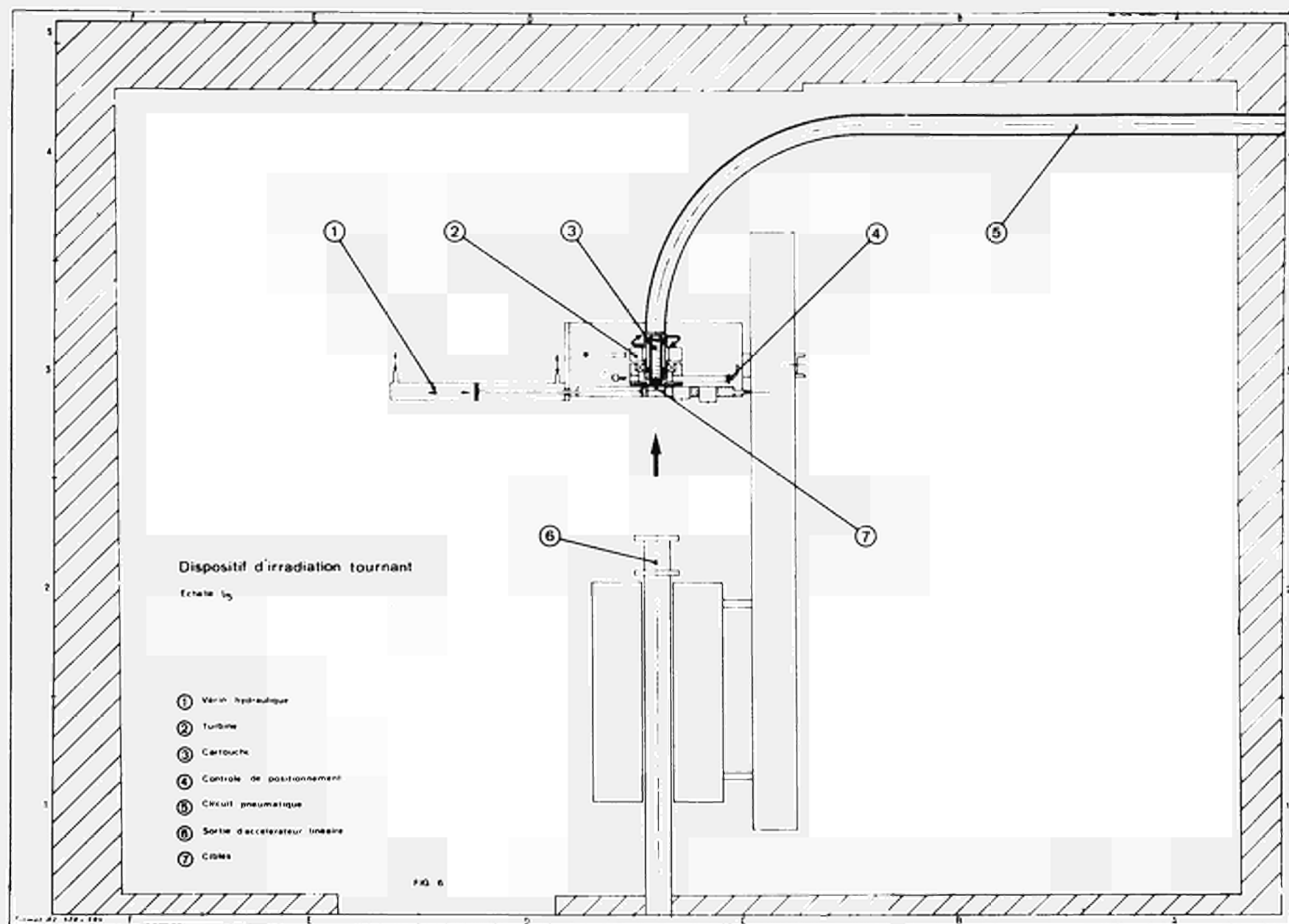
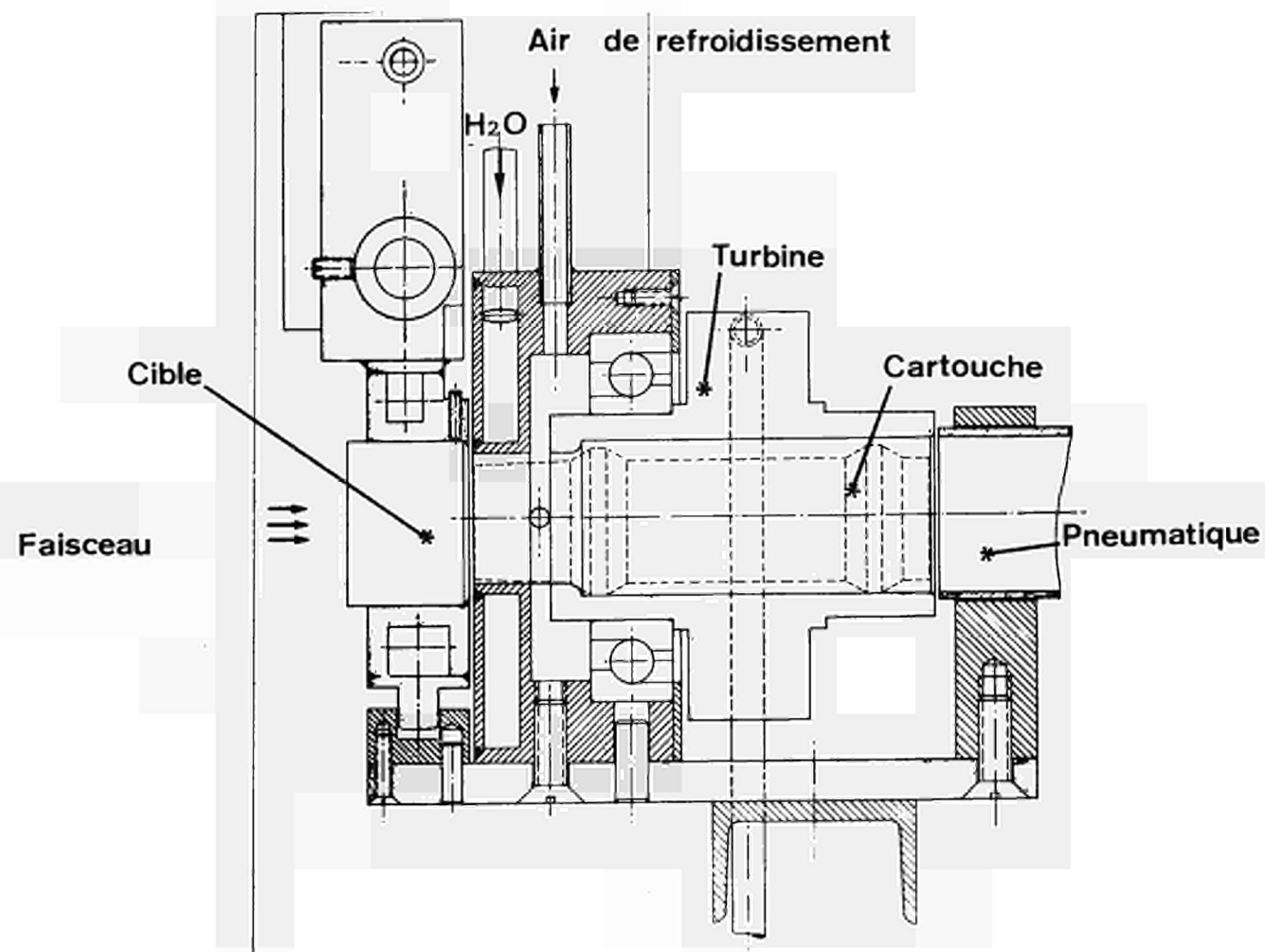
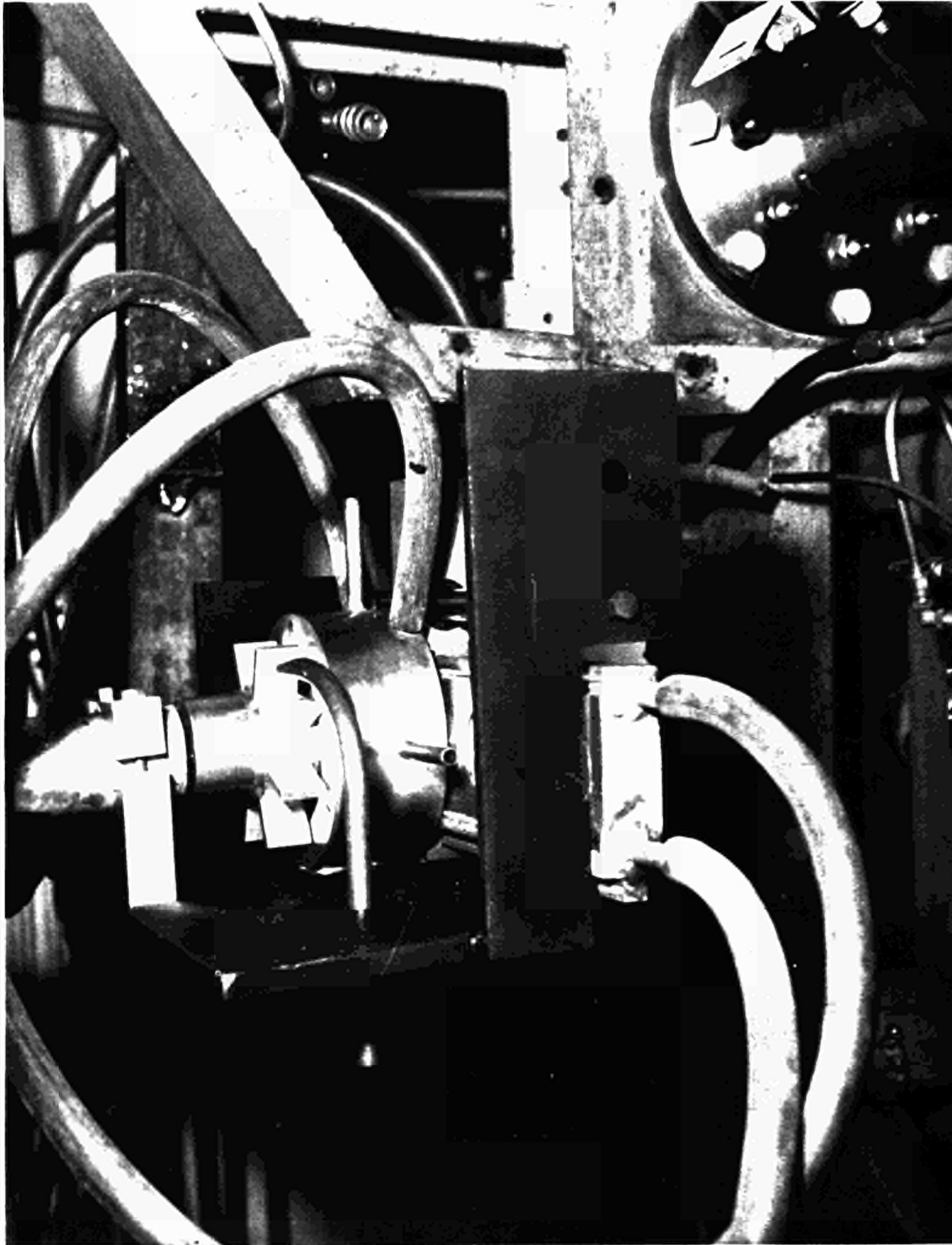


FIG. 6



**SCHEMA DU SYSTEME TOURNANT**



**DISPOSITIF D'IRRADIATION TOURNANT**

**FIG.8**

### C. Remarques

L'irradiation est évidemment beaucoup plus homogène avec ce second dispositif. De plus, sa simplicité de conception limite le nombre d'incident. Mais on ne pourra corriger les déplacements du faisceau, ce qui pour des expériences précises d'étude du rayonnement de freinage est un inconvénient. Néanmoins l'expérience montre que sur la voie directe, de légères évolutions sont corrigeables, par modification de certains paramètres machines.

Quel que soit le type d'installation, la visualisation du faisceau par un quartz et un circuit intérieur de télévision est indispensable, puisqu'elle est seule capable de renseigner immédiatement sur la position du faisceau, relativement à l'axe des cartouches.

Le faisceau se déplace en effet souvent, ce qui entraîne des variations très importantes des activités induites, surtout si on irradie très près de la cible.

L'intérêt d'une déviation électromagnétique réside dans le fait que l'installation peut rester à demeure. Tandis que sur la voie directe elle doit être démontable pour laisser l'accès de la chambre des cibles aux autres expérimentateurs. D'autre part, le faisceau ayant traversé une optique a une meilleure définition en énergie. Le spectre exact des électrons bombardant la cible est également connu avec précision, ce qui n'est naturellement pas le cas sur la voie directe.

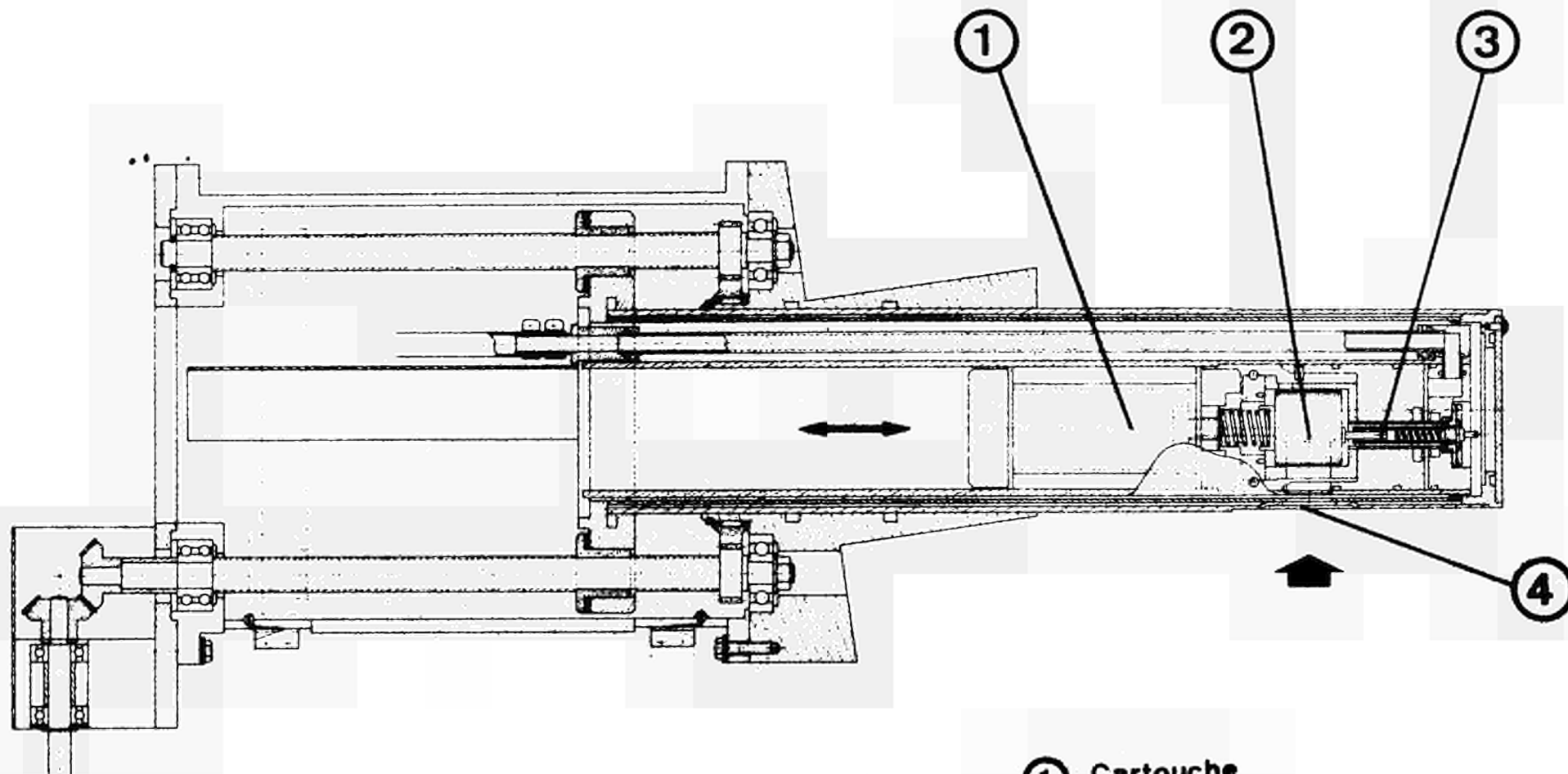
### III - INSTALLATION DU CYCLOTRON A ENERGIE FIXE -

Ce cyclotron donne des particules  $\alpha$  de 44 MeV. Il est également prévu pour accélérer des protons et des deutons respectivement à 11 et 22 MeV.

Immédiatement derrière le système de déflexion une sonde d'irradiation peut intercepter le faisceau. Sa mise en place est télécommandée depuis le pupitre principal de la machine. Son schéma de principe est représenté figure 9. Les cartouches d'irradiation sont introduites manuellement. Nous disposons de deux types. L'un est à refroidissement par air comprimé (figures 10 et 11), l'autre est inspiré de celui décrit par TOUSSET [1], mais non tournante (figure 11). La réserve d'eau est voisine de 100 cm<sup>3</sup>. L'expérience montre que le refroidissement des échantillons dans le premier type est de loin beaucoup plus efficace. Pour une intensité de faisceau de quelques  $\mu A$ , avec le refroidissement du second type, la température de l'eau dépasse 80°C. Mais la cartouche est plus simple de conception, de plus son prix est très inférieur à celui de la première.

L'irradiation a évidemment lieu à l'air libre, ce qui est incontestablement un inconvénient. Mais le système est très simple. A la fin de l'irradiation une chasse d'air comprimé expulse la cartouche qui tombe alors dans l'entonnoir du circuit pneumatique où elle est automatiquement aspirée.

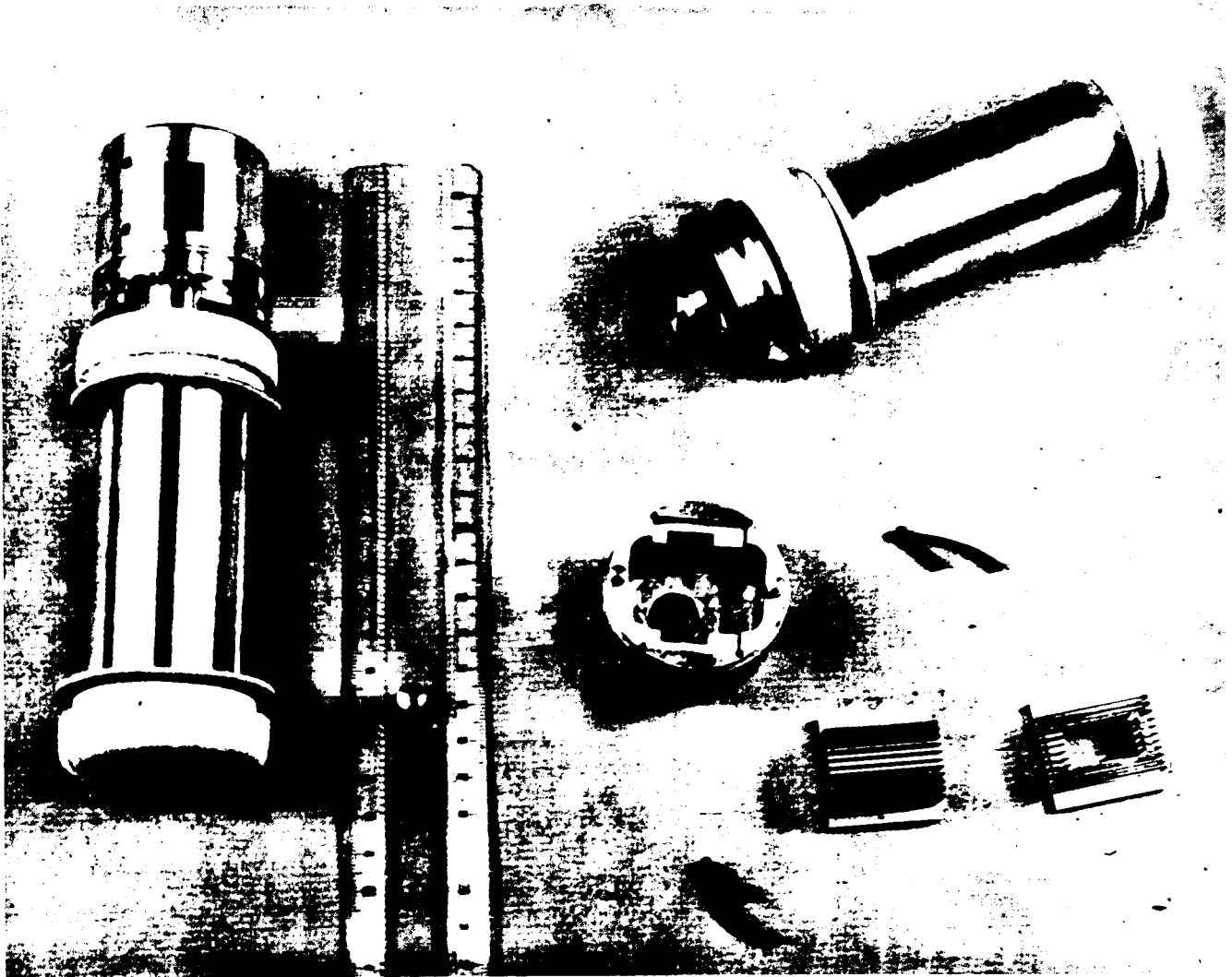
Une mesure de courant est prévue. Un doigt vient en effet s'appliquer sur la pièce de fixation de l'échantillon derrière le diaphragme d'entrée. Bien que fausse par suite de l'émission secondaire, cette mesure fournit néanmoins des indications utiles.



**Sonde pour irradiation**

- ① Cartouche
- ② Echantillon
- ③ Doigt de mesure
- ④ Fenêtre

**FIG. 9**

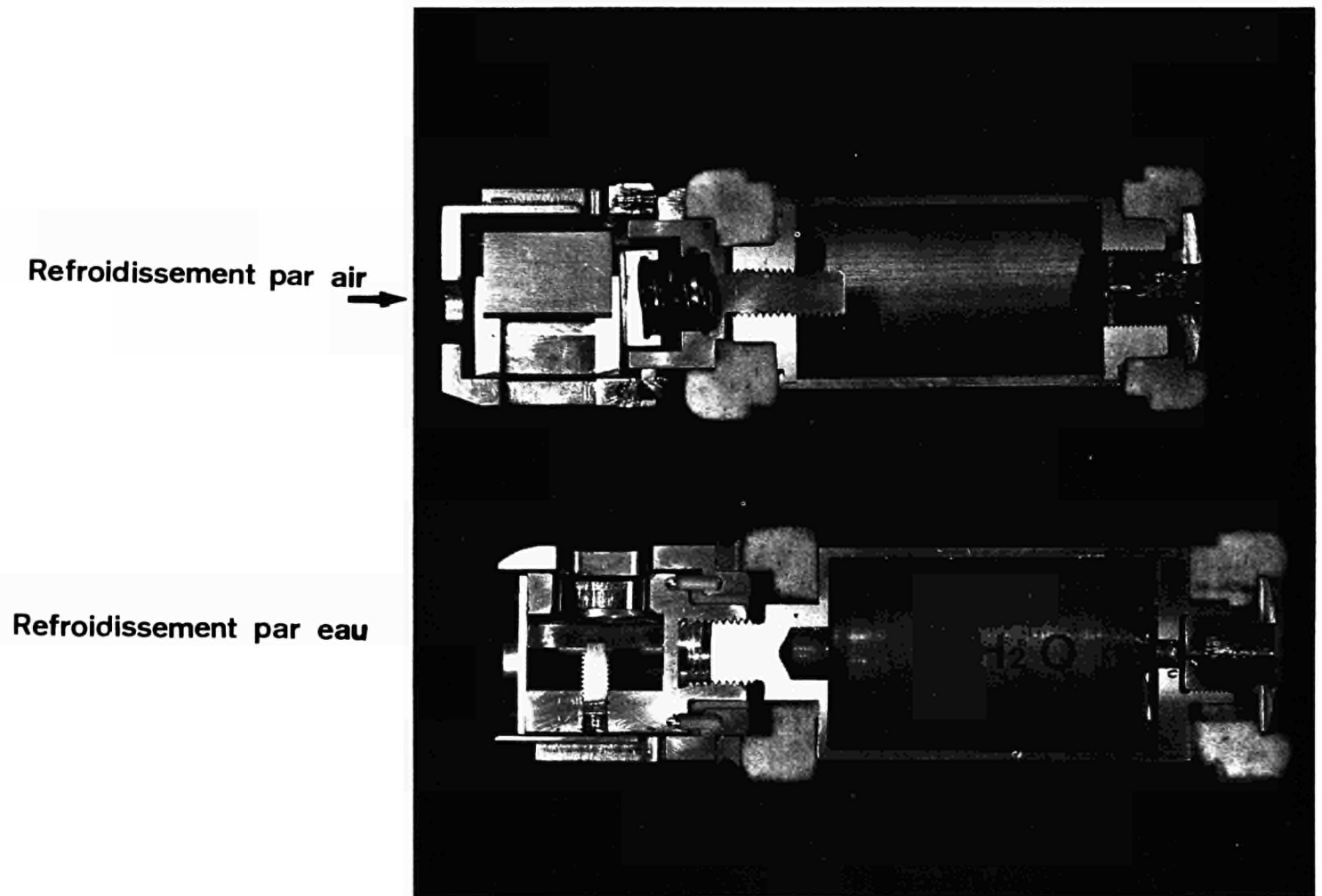


## CARTOUCHE CYCLOTRON

REFROIDISSEMENT PAR AIR

FIG. 10





## CARTOUCHES D'IRRADIATION CYCLOTRON

FIG. 11

La figure 12 est une photographie de l'ensemble monté sur le cyclotron. La hotte de ventilation a pour rôle d'évacuer les gaz radioactifs produits par irradiation de l'air et contenant  $^{13}\text{N}$ ,  $^{15}\text{O}$ ,  $^{18}\text{F}$  ...

#### IV - INSTALLATION DU CYCLOTRON ISOCHRONE A ENERGIE VARIABLE

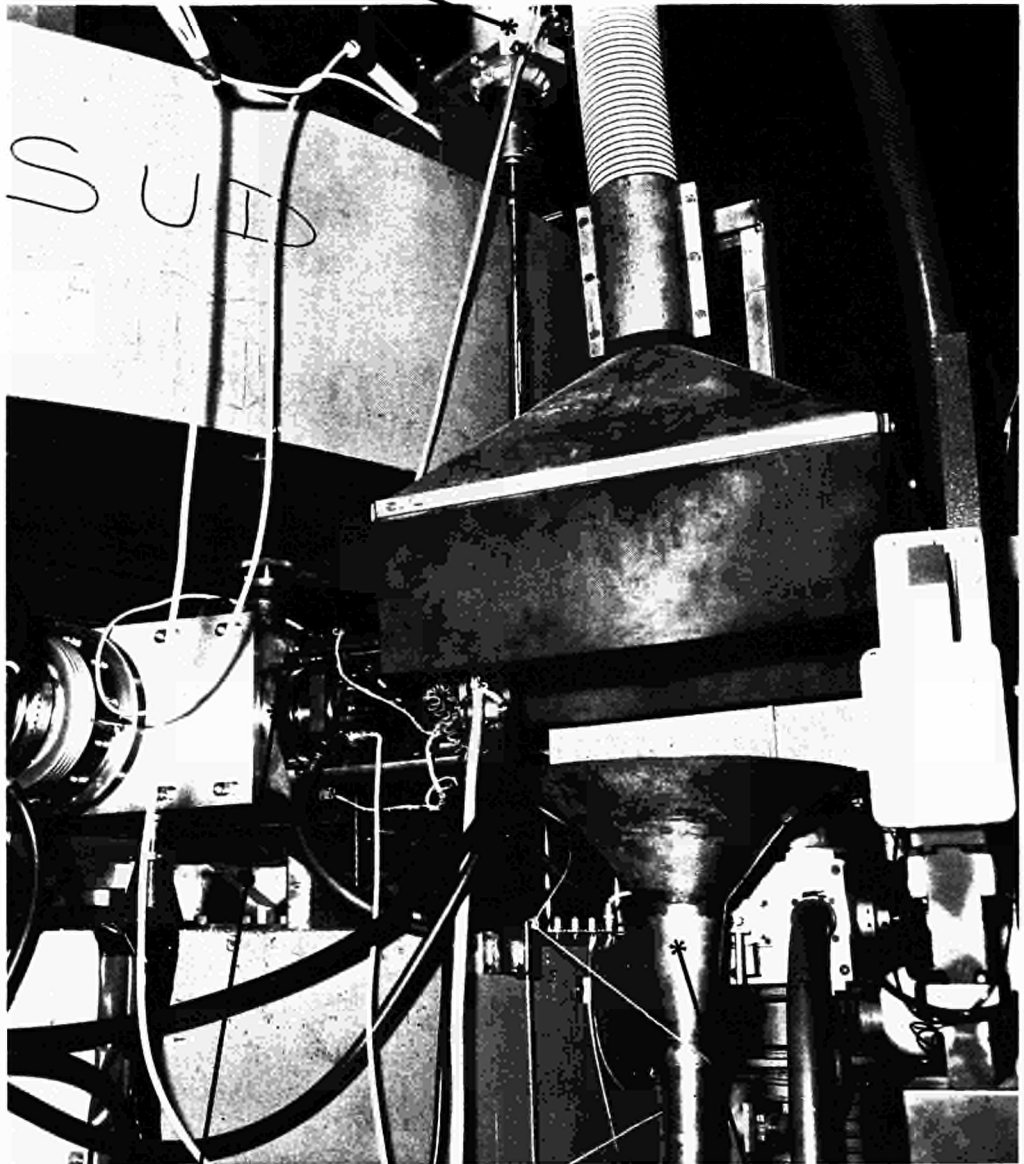
Un dispositif expérimental est installé sur la voie O de ce cyclotron. La figure 13 en donne une représentation schématique. Deux quadripôles permettent la focalisation du faisceau sur l'échantillon. Le contrôle de cette opération est effectué avec un quartz amovible interposé sur le trajet des particules. La visualisation à distance est obtenue par l'intermédiaire d'un circuit intérieur de télévision. Une boîte à quatre lèvres télécommandée depuis le pupitre de conduite deux à deux perpendiculaires délimite l'aire d'irradiation. L'écartement de chaque paire est réglable de 0,1 à 30 mm avec affichage sur le panneau de contrôle. Des mesures d'intensités sont possibles sur les quatre lèvres et le porte-échantillon.

Un alésage est prévu dans le porte-échantillon pour introduire un thermocouple permettant de mesurer les températures. Le refroidissement des échantillons peut se faire par circulation d'azote liquide ou d'eau. Leur mise en place est manuelle. Le circuit pneumatique débouche à proximité du montage.

La photographie d'ensemble (figure 14) montre clairement les diverses parties de cette installation.

Le groupe de pompage est classique. Le vide atteint est de quelques  $10^{-6}$  mmHg. Des risques de contamination par les vapeurs d'huile existent donc. Ultérieurement pour éliminer ces causes de perturbations

Réglage de positionnement



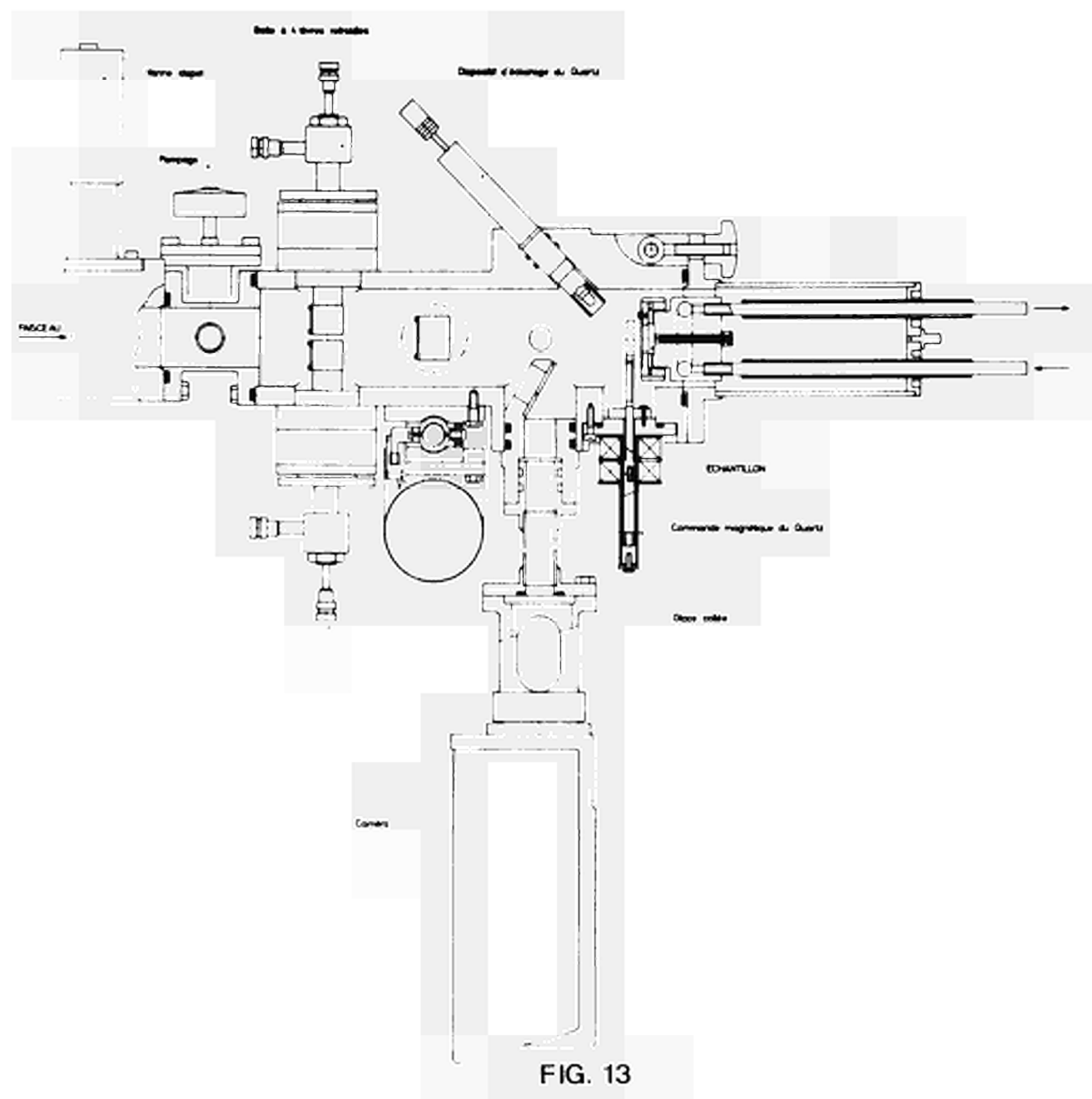
Sonde en position d'irradiation

Départ pneumatique

## INSTALLATION DU CYCLOTRON A ENERGIE FIXE

FIG. 12

# SCHEMA DE L'INSTALLATION PRES DU CYCLOTRON ISOCHRONE



Quadripoles de focalisation

Groupe de pompage

Boite à lèvres

Porte échantillon

## INSTALLATION DU CYCLOTRON ISOCHRONE

FIG. 14

une feuille métallique étanche sera interposée entre la boîte à lèvres et le volume d'irradiation proprement dit. Une pompe ionique sera alors utilisée pour assurer le vide de cette enceinte réduite.

## V - DESCRIPTION D'UNE NOUVELLE INSTALLATION AUTOMATIQUE POUR IRRADIATION DANS LES PARTICULES CHARGÉES -

---

Cet ensemble très complexe a été étudié en vue de supprimer toute intervention manuelle dans le chargement et le déchargement des échantillons.

L'expérience montre en effet que si l'on effectue des irradiations successives pendant plusieurs heures, l'activation des parties touchées par le faisceau direct ou les particules secondaires principalement les neutrons, induit des niveaux d'activité tels, que toute approche est interdite ou peu recommandable pendant quelque temps.

Pour exploiter au maximum les heures de disponibilités de l'accélérateur, il est donc indispensable d'éliminer ou de minimiser ces temps morts imposés par les périodes de refroidissement de l'activité ambiante près des équipements.

La complexité du système décrit ci-dessous vient pour une bonne part du fait que les échantillons sont irradiés dans un montage tournant, dont l'intérêt est évident dès que l'on s'intéresse à des expériences dans lesquelles les activations de toute une série d'échantillons doivent être identiques, non seulement au point de vue intensité du faisceau mais aussi en ce qui concerne sa distribution spatiale. Ce dernier point est primordial si l'on veut déterminer par exemple la répartition des impuretés dans un matériau par autoradiographie.

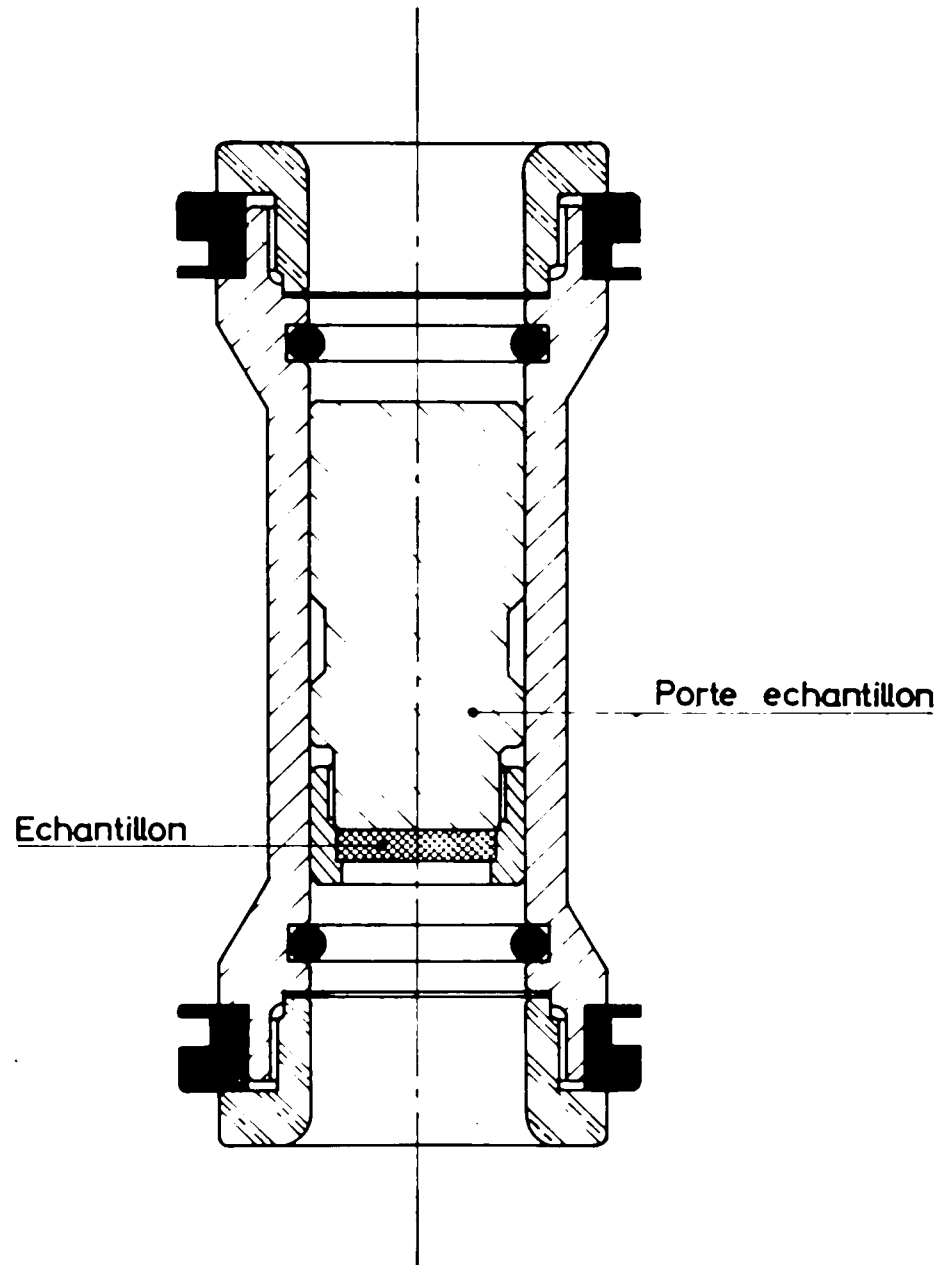
### A. Description

Une cartouche de transport (figure 15) contient le porte-échantillon proprement dit. Fermée aux deux extrémités par des feuilles minces en aluminium dont le rôle est d'éviter que les poussières s'accumulent sur l'échantillon dans le circuit pneumatique pendant le transfert, elle est envoyée depuis le laboratoire d'analyse.

Arrivée près du système, un vérin hydraulique expulse le porte-échantillon pour l'introduire dans le sas de chargement rempli d'hélium, tandis que la cartouche de transport tombe dans son emplacement de la roue de stockage. Dès que le vide est suffisant, quelques  $10^{-6}$  mmHg le porte-échantillon est amené en face du logement prévu dans la roue tournante, où il est introduit par un vérin hydraulique. Vingt trois échantillons peuvent ainsi être irradiés simultanément. La vitesse de rotation du tambour est réglable de 10 à 60 tours par minute. Dans l'axe du faisceau derrière la roue est placé un cylindre de Faraday qui permet de mesurer le nombre total de particules reçues par chaque échantillon. C'est la raison pour laquelle sur les 24 logements prévus, 23 seulement seront utilisés, le 24ème étant réservé pour la mesure de la fraction de l'intensité du faisceau effectivement reçue par chaque échantillon.

Avant ce montage se trouve naturellement la boîte à lèvres décrite précédemment, avec le système de visualisation par télévision de la forme du faisceau.

A la fin de l'irradiation le porte-échantillon présélectionné est poussé dans le sas de déchargement qui après fermeture de sa porte est rempli d'hélium, pour être ensuite réintroduit dans une cartouche de transport réexpédiée au laboratoire.



CARTOUCHE DE TRANSPORT POUR L'ENSEMBLE AUTOMATIQUE

FIG. 15



Toutes ces manœuvres seront programmées, un synoptique permettra de suivre l'ensemble des opérations. Un système de circuits de sécurité est naturellement prévu pour éviter tout faux fonctionnement. L'ouverture d'une porte de sas par exemple ne pourra se faire qu'après fermeture complète de la porte précédente. La roue pourra en effet être refroidie à l'azote liquide de sorte qu'il est très important d'éviter les rentrées d'air. Le vide dans la chambre d'irradiation sera meilleur que  $10^{-6}$  mm de Hg, il sera obtenu par une pompe ionique. Une feuille métallique étanche est intercalée entre la boîte à lèvres et la roue pour éviter au maximum la condensation des huiles de pompage du cyclotron et surtout le bombardement de l'échantillon par les ions lourds résiduels tels que  $^{11}\text{C}$ ,  $^{13}\text{N}$ ,  $^{15}\text{O}$ ,  $^{18}\text{F}$  etc...

L'ensemble de cette installation est très schématiquement représenté sur la figure 16, où toutes les fonctions sont d'ailleurs indiquées.

Signalons encore que sur les 23 échantillons en irradiation n'importe lequel peut être retiré et réexpédié au laboratoire sans pour autant perturber l'ordre d'emplacement des autres. Il suffira d'arrêter la roue et de présélectionner le logement intéressé.

### B. Avantages

Nous avons déjà mentionné plus haut que les 23 échantillons seront irradiés tous dans les mêmes conditions, d'une façon plus homogène.

Possibilité de mesurer simultanément pendant l'irradiation d'une manière précise avec le cylindre de Faraday le nombre de particules effectivement reçues par les échantillons.

## SCHEMA DE PRINCIPE DE LA NOUVELLE INSTALLATION AUTOMATIQUE

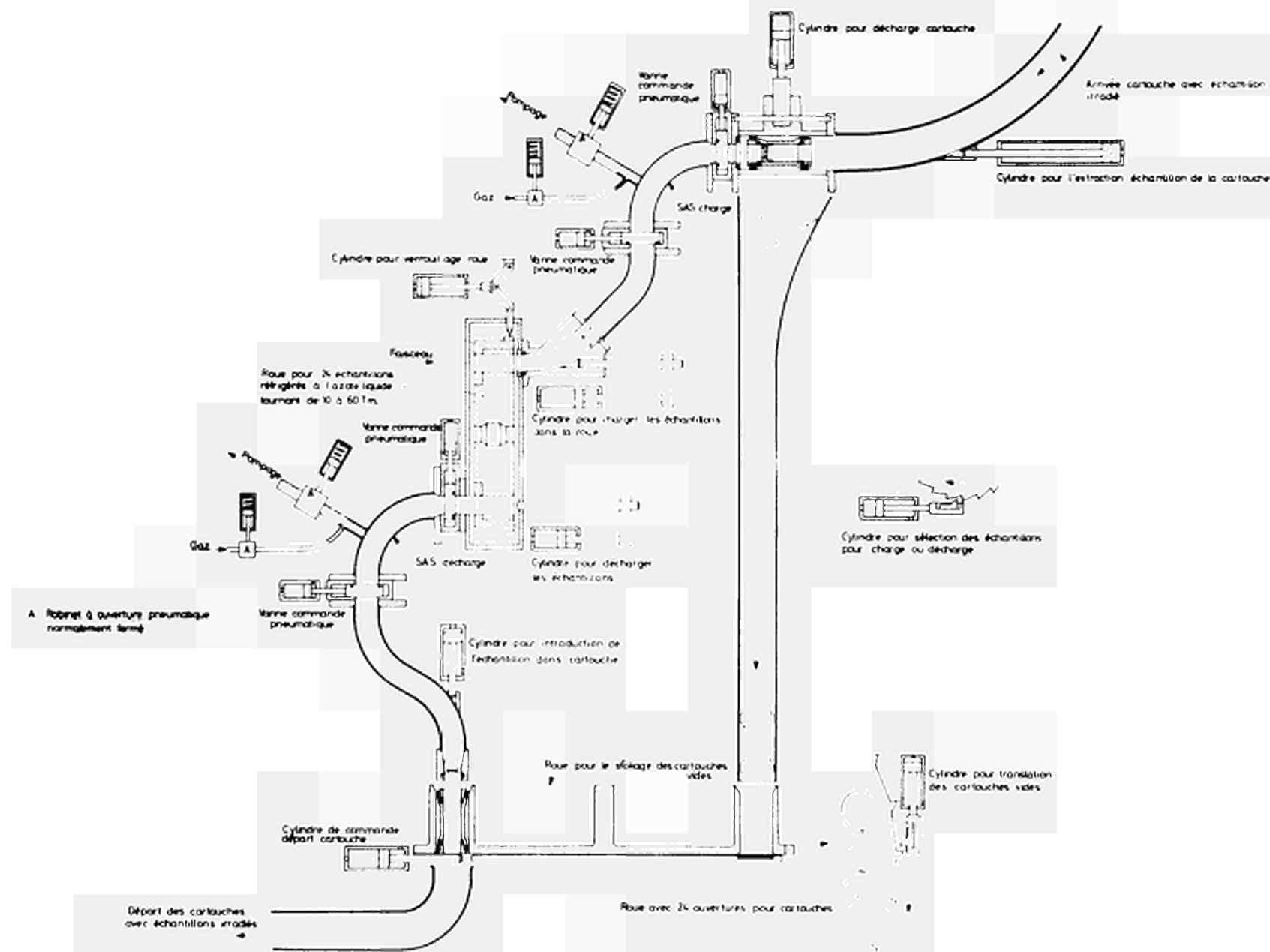


FIG. 16

Il n'y a plus aucune intervention manuelle près du montage d'irradiation. Le cyclotron peut donc fonctionner en continu, il suffit en effet d'intercepter le faisceau par un écran amovible en Ta [1]. Donc meilleure stabilité du faisceau en énergie et intensité et diminution des temps morts entre chaque irradiation. L'interruption et le rétablissement du faisceau un grand nombre de fois séparés par des intervalles de quelques dizaines de minutes est en effet une source d'incident inévitable. L'exploitation de l'accélérateur sera donc beaucoup plus rentable.

## VI - CONCLUSION -

Bien que déjà très perfectionnés par rapport aux appareils utilisés dans nos premiers essais [2], ceux décrits ci-dessus et en fonctionnement, seront certainement encore modifiés dans l'avenir.

L'expérience montre qu'une installation d'irradiation nécessite de très longues mises au point pour atteindre le degré de perfectionnement souhaité.

C'est ainsi que parallèlement à nos recherches sur les possibilités de l'analyse par activation aux photons  $\gamma$  et aux particules chargées, nous nous efforçons continuellement d'améliorer nos dispositifs en vue de pouvoir :

a) mesurer les intensités de faisceau avec précision, les relier par le calcul aux activités induites

b) irradier les échantillons dans des conditions thermiques acceptables avec des intensités de faisceau croissantes

La limite de détection des impuretés dépend en effet d'une façon linéaire de cette intensité.

Or, pour des intensités de faisceau ( $p$ ,  $d$ ,  $^3\text{He}$ ,  $\alpha$ , ...) inférieures à  $1\ \mu\text{A}$  il ne semble pas y avoir des difficultés particulières imputables aux moyens de refroidissement des échantillons, actuellement utilisés. Mais pour des valeurs supérieures à  $10\ \mu\text{A}$ , le problème devient très complexe. Et nous savons de par notre propre expérience que les échantillons même réfractaires subissent très vite des altérations si des précautions spéciales d'étalement homogène du faisceau ne sont pas prises.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] N. CHEVARIER, J. GIROUX, TRAN MINH DUC, J. TOUSSET  
"Contribution à l'analyse par activation avec particules chargées"  
Bull. Soc. Chim. de France - Août 1967 - fasc. 8
- [2] Ch. ENGELMANN  
"Emploi de particules autres que les neutrons en analyse par activation"  
Rapport CEA 2559 1964

DISCUSSION

Mr. WILKNISS

If I have understood you correctly, you do not use electric motors in your irradiation arrangement at the linac, because of insulation deterioration ?

Mr. ENGELMANN

Effectivement nous tenons dans la mesure du possible à avoir le minimum de systèmes électriques dans le faisceau de photons  $\gamma$ . D'où le remplacement des moteurs électriques par des dispositifs à air comprimé.

L'expérience montre que les isolants subissent des modifications très importantes sous irradiation. De sorte que les commutateurs, moteurs et autres systèmes électriques sont la cause de nombreuses pannes d'équipement. On peut évidemment les changer systématiquement mais cela n'exclut pas la panne accidentelle provenant d'une défocalisation du faisceau d'électrons par exemple, qui par conséquent arrose directement les pièces dans le voisinage de la mécanique d'irradiation.



FROM PLANNING TO REALITY  
THE DESIGN GOALS AND ACTUAL OPERATION  
OF A COMPACT, ISOCHRONOUS CYCLOTRON

A.A. Fleischer, C.O. Hendry,  
C.G. Smith, J.L. Tom, and D.K. Wells

The Cyclotron Corp. Berkeley  
California U.S.A.

ABSTRACT

A compact AVF cyclotron has been designed, manufactured, and completely tested in less than 18 months. This cyclotron was designed to meet the need for an inexpensive, reliable and easy-to-operate accelerator for activation analysis, isotope production and low energy nuclear physics research. It has accelerated very stable beams of protons to 15 MeV, deuterons to 8 MeV,  $\text{He}^{3++}$  to 20 MeV, and alpha particles to 16 MeV. External beam currents in excess of 50  $\mu\text{A}$ , with very good energy resolution and small beam divergence, have been obtained with all particles. The proper magnetic field for acceleration of all four particles is attained by using a three-sector magnet pole configuration and requires no profile coils. It uses two 120-degree dees to provide an energy gain of 100 keV per turn. The ion source, using ion-heated cathodes instead of the usual hot-filament, produces sufficient quantities of positive ions to obtain internal beams of more than one mA of protons and deuterons at extraction radius. It also has been used to produce 30  $\mu\text{A}$  of  $\text{H}^-$  and  $\text{D}^-$  particles at full energy. Figure 1 is a picture of the cyclotron showing an external beam of 15 MeV protons entering air through the window at the exit port.

## I. INTRODUCTION

The rapidly increasing importance of cyclotron-produced isotopes in biomedical research, the use of charged particles and fast neutrons for the determination of trace concentrations of lighter elements such as carbon, oxygen, beryllium, nitrogen, etc. in the presence of higher Z elements in the part per million range or less, and the requirements of universities for an inexpensive accelerator for teaching and research, have led to the design and construction of the compact, 30-inch cyclotron. It was designed for day-to-day use with minimum maintenance, and is self-contained, requiring normally available commercial electric power and tap water for its operation. Automatic frequency control, solid-state stabilized power supplies, and fully interlocked controls assure simple and dependable operation with a minimum of operator training.

The power requirement is 150 kVA at 480 volts and 25 kVA at 115 volts. Ordinary soft (not demineralized) tap water at a flow rate of 35 gal/min is required for cooling. The cyclotron weighs about 15 tons and occupies a floor space of 7 x 9 feet. It fits in a minimum of a 15 x 15 foot shielded room with a 10 foot ceiling, and is constructed in a modular form for ease of service.

## 2. DESIGN CONCEPT

The cyclotron was designed as an assembly of six major functional systems, operating together with clearly defined interfaces. This approach permitted a rapid schedule by allowing certain systems to proceed through fabrication before completing the design details of other systems. This modular system not only simplifies routine maintenance by permitting rapid interchange of standard major components, but in future will allow rapid modification of earlier units to incorporate design improvements. The six major systems are the magnet, RF accelerating system, vacuum system, ion source, extraction system and controls. Each major system includes sufficient monitoring instruments, wiring, mechanical structure, and cooling manifolds to allow independent operation and testing. Each system is also terminated with standard electrical, control and cooling water connections for ease in mating to adjacent systems of the cyclotron.



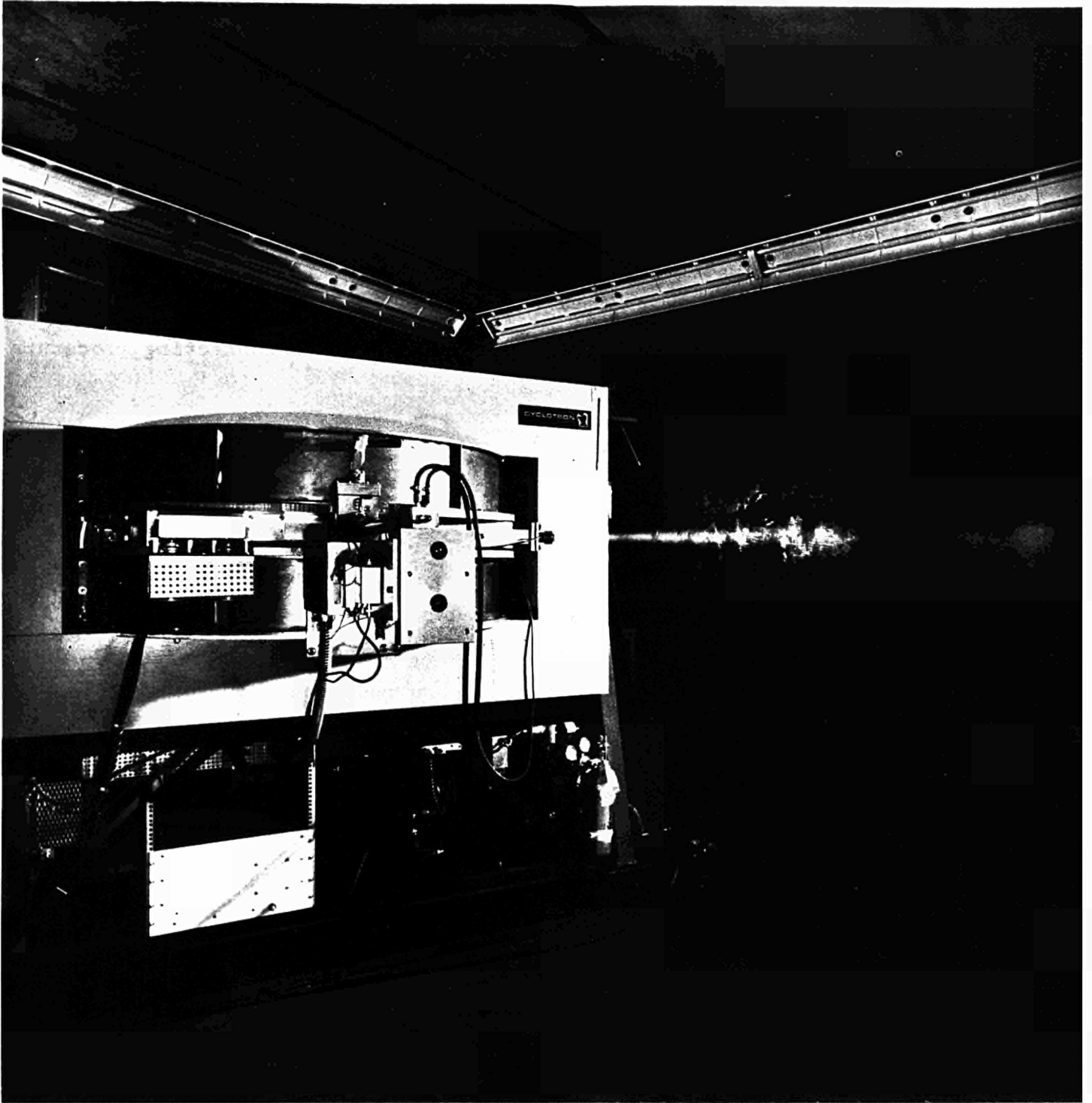


Fig. 1

External Beam of 15 MeV Protons

Figure 2 depicts the major components of the cyclotron. The magnet and its support stand serve as the physical base for the other systems. A central water supply and return manifold are located on one end of the magnet stand, and a central power distribution and control wire panel are located on the opposite end. Leads from the anode and magnet power supplies and all wires from the control console are routed to the central power distribution and control wire panel. Each separate subsystem's power, control and cooling water connections are also made through the distribution panels on the cyclotron stand. Thus, any subsystem can be easily removed and reinstalled on the cyclotron without a complicated connecting procedure.

### 3. MAJOR COMPONENTS

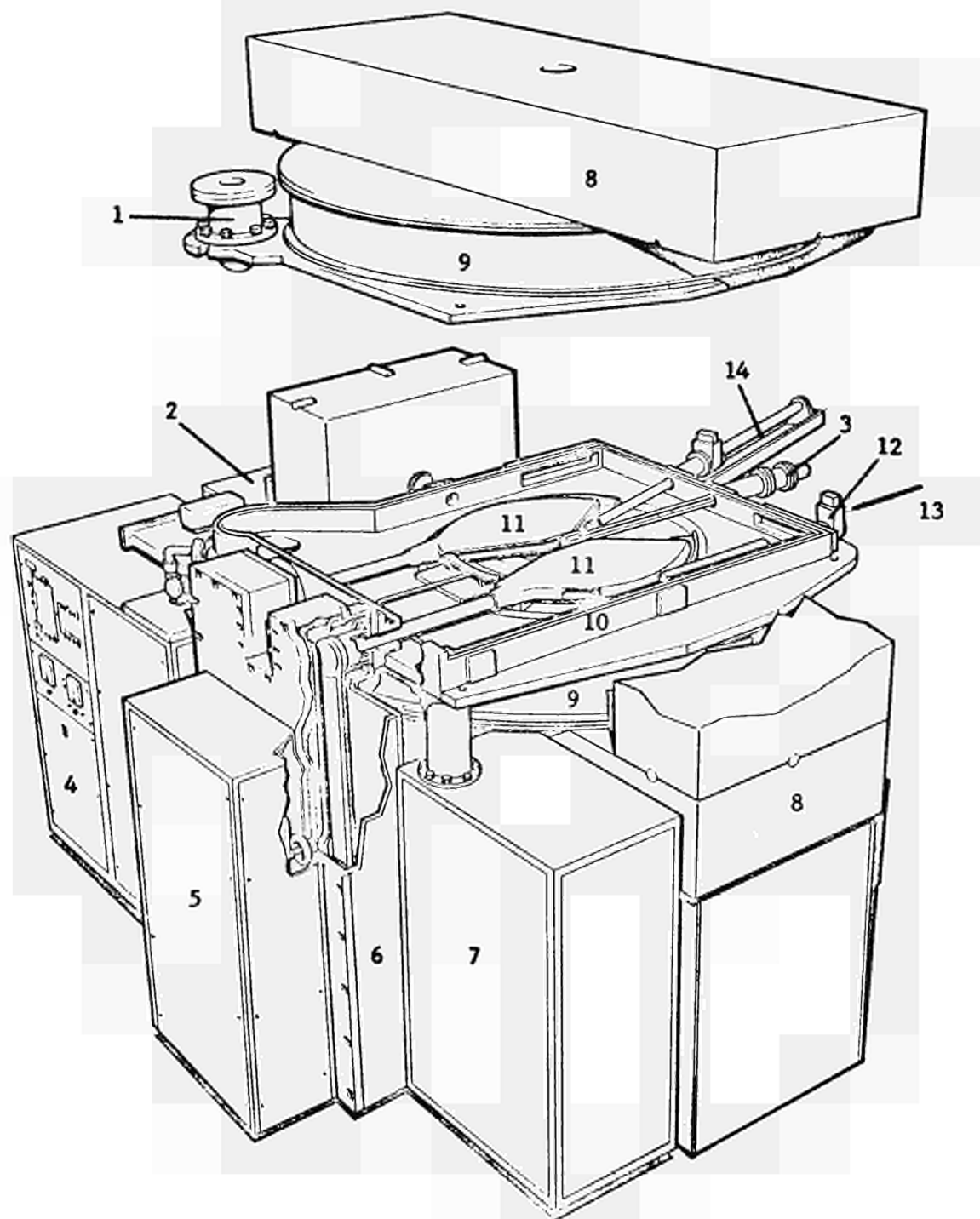
#### 3.1 Magnet

The shaped magnetic field is produced by three high field regions (hills) and three low field regions (valleys) which are symmetrically located in azimuth. No profile coils are required, and the proper radial profile is obtained by carefully shaping the hills. Harmonic coils are installed at a radius of 12.5 inches in the valleys to aid in reducing the harmonic content of the magnetic field and to maximize the extraction efficiency.

The magnet yoke lags are bolted to the lower yoke piece, but the upper yoke piece is set in place and positioned by dowels. The upper yoke piece, pole tip and coil can be quickly lifted by hydraulic jacks for access to the accelerating region as shown in Fig. 3.

The magnet, being the heaviest and largest item of the cyclotron, serves as the core of the cyclotron, and all other systems are attached to it. The magnet yoke has a central hole through the upper and lower poles, making it possible to use either an axial ion source or external ion source with axial injection.

The magnet coils are wound from aluminium foil rather than water-cooled hollow conductors. Each coil consists of two foil pancakes. These



- 1 Liquid Nitrogen Trap
- 2 Helium-3 Recovery System
- 3 Radial Ion Source
- 4 Vacuum System
- 5 Oscillator
- 6 Resonator Tank
- 7 Extraction Power Supply
- 8 Magnet Yoke
- 9 Magnet Coil
- 10 Vacuum Tank
- 11 Dee
- 12 Beam Exit Port
- 13 Beam Line
- 14 Beam Probe

Fig. 2

30-Inch AVF Cyclotron Assembly

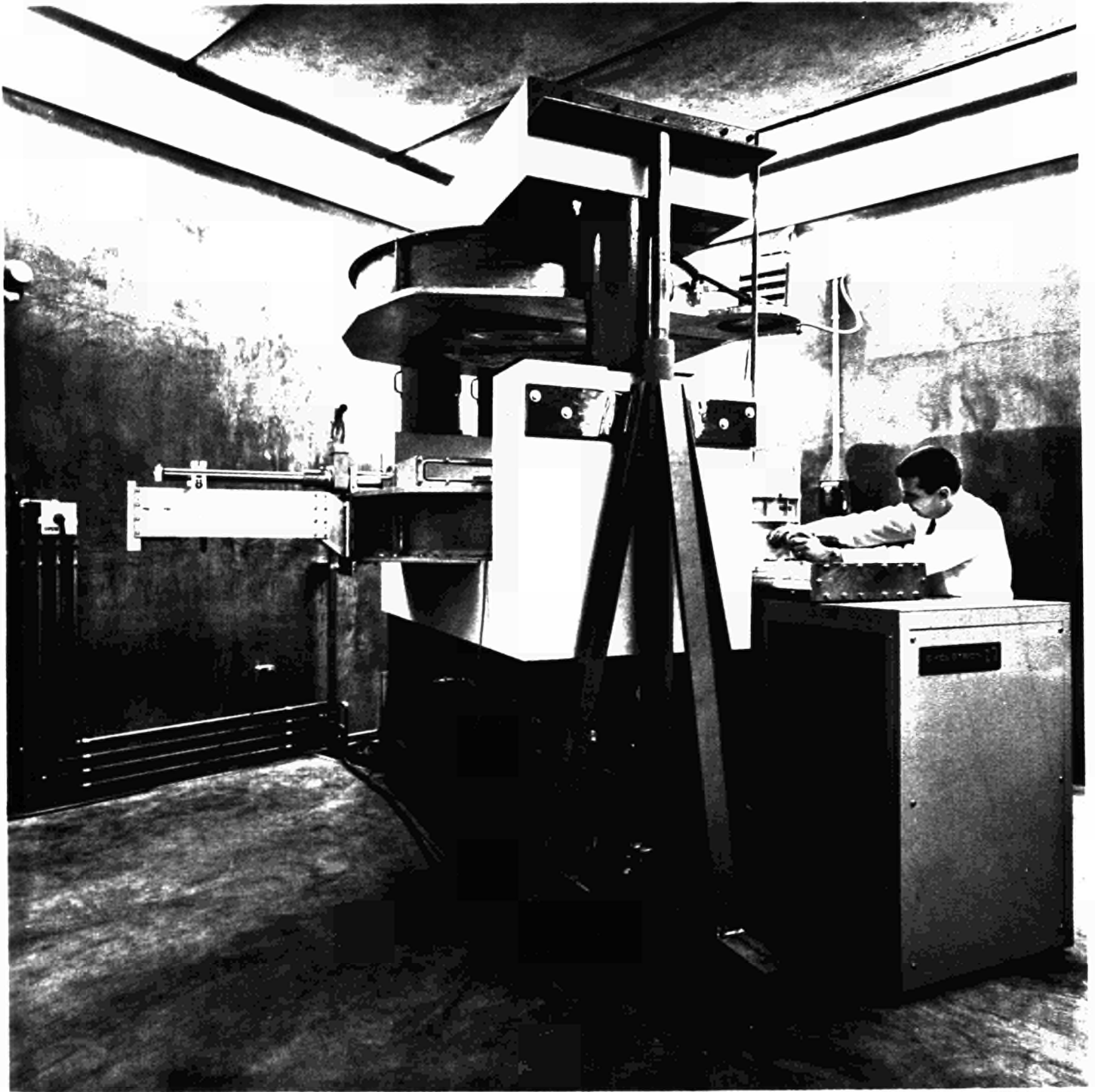


Fig. 3

Cyclotron with Top Raised for Servicing

pancakes are wound from anodized 40 mil aluminium foil and then cast in a high-impact-resistant epoxy to form a rigid assembly. Each pair of pancakes is edge-cooled by a ½-inch-thick water manifold which is sandwiched between the two coils. Mica is used to electrically insulate the coils from the water manifold, and a heat sink compound is used to provide good thermal conductivity between surfaces. The pancakes and cooling manifold are separable units and can be replaced quickly should either fail in service. The magnet power supply uses solid-state devices entirely and provides current regulation to a few parts in  $10^5$ .

### 3.2 Vacuum System

The cyclotron vacuum enclosure consists of a pair of vacuum plates attached to the pole bases and an aluminium chamber which fits between the vacuum plates. The vacuum chamber contains a series of ports for installation of the RF accelerating dees, a radial ion source, beam probe, beam exit valve and pressure gauges. It also contains ports for viewing and leak checking. The vacuum plates hold the coils in place around the pole base, and access to the cyclotron vacuum chamber is made by lifting the upper portion of the magnet from the vacuum ring, as shown in Fig. 3.

Pumping for the vacuum enclosure is provided by a packaged, high-vacuum station which includes a mechanical backing pump and 10-inch oil diffusion pump housed in a portable enclosure. The system provides interlocks to close a high-vacuum valve to isolate the vacuum system from the cyclotron chamber should either the foreline or cyclotron tank pressure rise above a preset value. Electrical power, cooling water and air supply connections are made from sources on the magnet stand to a central connector panel on this enclosure. The vacuum system can easily be removed from the cyclotron for servicing and performance testing.

### 3.3 Ion source

Most cyclotron ion sources are variations of a source described by Livingston which consist essentially of a Penning type discharge where

the electrons are supplied by an electrically heated filament and are reflected back through the discharge region by an insulated reflector electrode. The heated filament in the source used in the cyclotron (and its power supply) were eliminated because of the difficult problem of mounting and cooling in the narrow magnet gap in this cyclotron.

The ion source routinely produces more  $H^+$  and  $D^+$  beam than can normally be handled. It is also a source of large currents of  $H^-$  and  $D^-$  ions which can be accelerated in the cyclotron by reversing the polarity of the magnetic field. Internal beam currents above 1.5 mA of  $H^+$  and  $D^+$  were avoided because of beam probe limitations. It appeared, however, that several mA could have been obtained.

The source is very stable in operation and can be turned on and off with little or no adjustment. Cathode life is around 100 hours, depending on arc voltage and type of particle. This could be increased by making the cathode thicker, but there is a practical limit since the sputtered tantalum will eventually restrict the arc column or flake off and short out the source.

### 3.4 Extraction System

The beam is extracted from this cyclotron by means of an electrostatic deflector located between the dee stems. The electrostatic channel is followed by a weak, horizontally focusing magnetic channel. The beam emerges from the cyclotron in a direction normal to the magnet yoke orientation. The extractor and septum are assembled on a common mounting plate which bolts directly onto one of the cyclotron poles. The extractor power supply and high voltage transmission line are

contained in a separate enclosure which connects onto the lower vacuum plate. Electrical and cooling water feed-through connections are mounted on the lower vacuum plate, and connections to the high voltage extractor are made in the vacuum region of the cyclotron.

### 3.5 RF System

A high degree of stability, simplicity and compactness has been achieved with the RF system used in this cyclotron. The over-all size of this RF system was reduced by bending the resonator from the horizontal to the vertical plane so that the RF system extended only 24 inches beyond the cyclotron coils. This arrangement has proven to be quite efficient, not only in space requirements, but also in power requirements. The resonant structure is a half-wave line terminated in the two 120-degree dees. The RF frequency, which is the same as the ion rotation frequency, is quickly and easily adjusted from 12.5 to 25 Mc by changing straps in the resonator tank. The resonator operates at air pressure, and there is no need to break vacuum connections for this adjustment. The system is powered by a grounded grid oscillator which uses a single, inexpensive triode. A dee-to-ground voltage of 35 kV at 25 Mc is routinely obtained with 30 kW of DC input to the oscillator. The entire RF structure is biased to prevent multipacting, and the frequency is automatically regulated to .01 per cent. This high degree of frequency stabilization plus the regulation of the magnet power supply have led to very stable beam conditions.

The RF system is a completely independent system mounted on casters, and can be rolled up to the cyclotron with the dees protruding

into the vacuum tank. Leads to the anode power supply, cyclotron console, and cooling water connections are all made between a central connector on the RF system and a power and water distribution system on the cyclotron stand. Voltage and current meters, water flow, and temperature interlocks are integral parts of the system and allow it to be operated before installation without separate instrumentation, test, or bypass connections. The vacuum insulators which separate the vacuum tank from the resonator have been tested up to 30 kV at 25 Mc/sec with a vacuum of less than  $1 \times 10^{-6}$  torr inside the insulator. The accelerating frequency for the different particles is changed by opening a hinged panel in the resonator and replacing the resonator strap as shown in Fig. 4. The vacuum insulator is also accessible through the resonator and can be quickly replaced should it fail. This cyclotron vacuum can be maintained even when the oscillator and resonator tank are moved from the cyclotron.

### 3.6 Controls

Controls for the cyclotron are contained in a 50-inch-high, three-rack console (Fig.5). The controls are interlocked to provide almost "foolproof" operation. Metering is provided on the console for all major components of the cyclotron.





Fig. 4

RF Resonator Tank

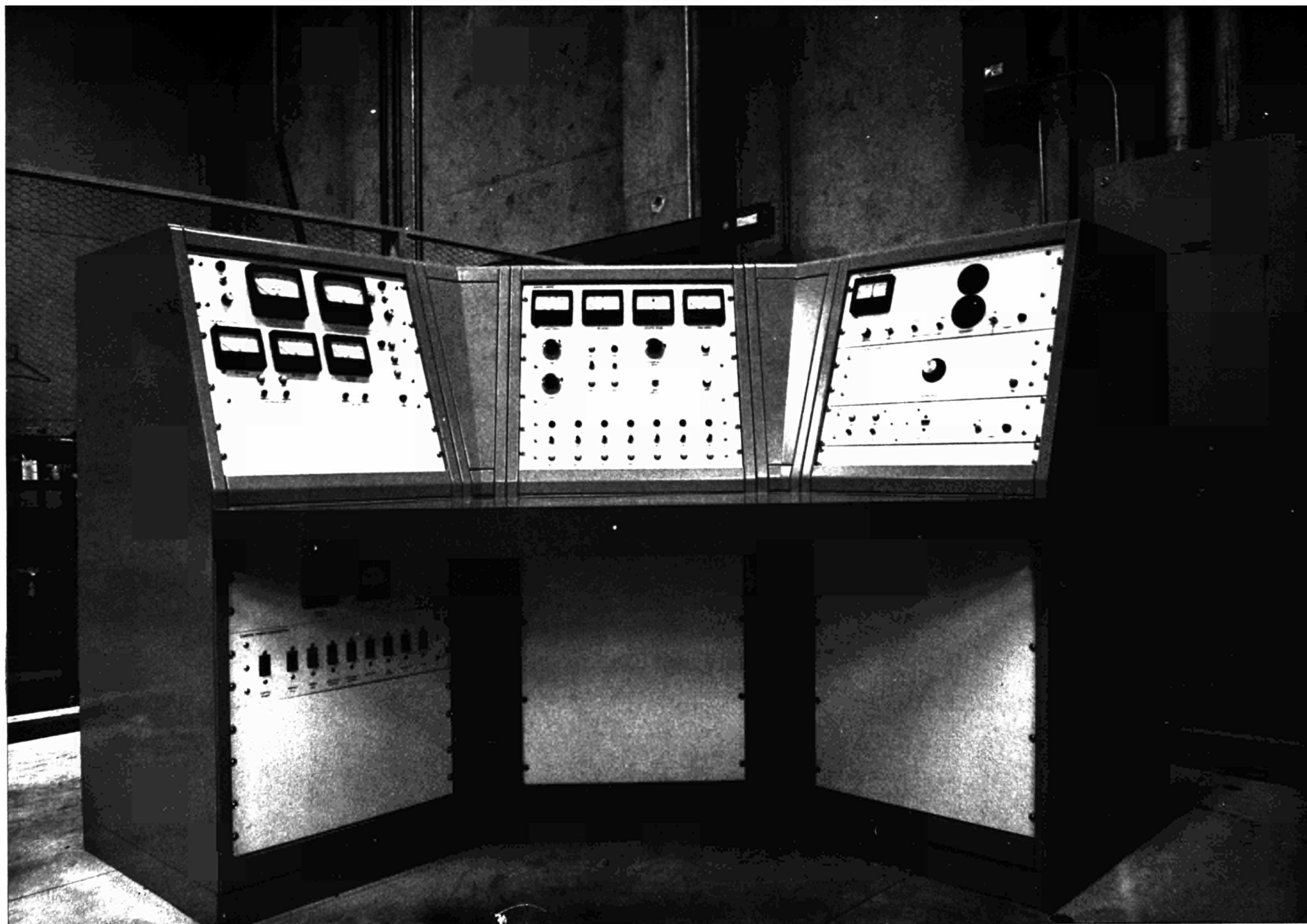


Fig. 5  
Cyclotron Control Console

#### 4. PERFORMANCE

The first cyclotron was completely assembled in less than nine months, and an internal beam of all particles with good beam quality and intensities of 50  $\mu$ A or more was obtained within two weeks of completion of assembly. This cyclotron operated for about six months in Berkeley, California before it was disassembled for shipment to the Sloan-Kettering Institute for Cancer Research in New York City. The reassembly of the cyclotron in New York and the attainment of full-rated specifications were accomplished within six weeks from shipment. It is now being used to produce neutron-deficient, short lived isotopes.

The operating period in California was used to bring the cyclotron to full-rated specifications and also to evaluate the various systems of the cyclotron. The cyclotron easily reached stable operation from a cold start in three minutes unless the vacuum system had been open to atmosphere. If the cyclotron had been up to air for any length of time, it took approximately one-half hour to reach operating vacuum and another half-hour to "bake in" the RF system of the cyclotron to reach operating conditions. An automatic RF cycling system is included as a part of the cyclotron control system to aid in this "bake in" process. Flooding the vacuum tank with nitrogen gas before opening the cyclotron was found to reduce start-up time considerably.

During this period of time, the characteristics of the external beams of charged particles were measured. Beam current was measured by using a biased Faraday cup; beam energy and energy resolution, by using a lithium drifted silicon detector thick enough to completely stop 15 MeV protons; and phase space, by using a carbon grid and a scanning device located six feet from the grid. Table I is a compilation of the actual measured results obtained with the cyclotron as compared to the design aims which were presented at this meeting two years ago. Table II compares the preliminary design characteristics of the cyclotron with its actual physical characteristics.

TABLE I  
OPERATING CHARACTERISTICS OF THE 30-INCH AVF CYCLOTRON

Predicted (June 1965)					Measured (March 1967)			
	Protons	Deuterons	He <sup>3</sup>	He <sup>4</sup>	Protons	Deuterons	He <sup>3</sup>	He <sup>4</sup>
Energy (MeV)	15	7.5	20	-	15.05	8.1	20.1	16.2
Energy Resolution (%)	0.5	0.5	0.5	-	0.4	0.4	0.4	0.4
Maximal Internal Current (μA)	1000	1000	1000	-	1500	1500	110	-
Maximal External Current (μA)	50	50	50	-	80	100	55	30
Extraction Efficiency <sup>1</sup>	-	-	-	-	50%	> 50%	> 50%	> 50%
Phase Space <sup>2</sup>								
Diameter (cm)	1.25	1.25	1.25	-	.5	.5	-	-
Divergence (mm-mr)	50	50	50	-	6	6	-	-

<sup>1</sup>Ratio of internal beams inside extraction radius to beam at and of eight-foot beam pipe

<sup>2</sup>Measured at rated energy for 90 per cent of beam approximately six inches from beam exit port.

TABLE II  
PHYSICAL CHARACTERISTICS OF THE 30-INCH AVF CYCLOTRON

	<u>Predicted (June 1965)</u>	<u>Actual (March 1967)</u>
Dimensions (feet)	<u>L</u> <u>W</u> <u>H</u>	<u>L</u> <u>W</u> <u>H</u>
Cyclotron	7   7   7	7   7   9
Power Supplies	12   13   6	5   6   6
Controls	3   3   6	5   4   4
Weight (pounds)		
Cyclotron	30,000	30,000
Power Supplies	--	4,000
Controls	--	1,250
Facility Requirements		
Power	120 kV-A	175 kV-A
Water	--	35 gpm
LN <sub>2</sub>	--	4 liters/8hours
Compressed Air	--	80 psig (intermittent)
Cost	\$175,000 - \$200,000	\$250,000 - \$300,000

## 5. CONCLUSIONS

A compact, AVF cyclotron has been produced which has succeeded in reaching all of its design goals in a relatively short time. The second and third of these cyclotrons are now being produced, and it is estimated that such a cyclotron could be manufactured, tested, delivered and installed in less than one year. It has operated reliably and appears to be an excellent source of energetic charged particles and fast neutrons. It has been used in a few experiments to measure part per million concentration of nitrogen in steel, oxygen in titanium and semi-conductor material. It has also been used to produce some of the shorter-lived isotopes, such as  $\text{Fe}^{52}$ ,  $\text{I}^{123}$ ,  $\text{Cu}^{57}$ ,  $\text{O}^{15}$ , and  $\text{C}^{11}$ , with better than predicted yields. Several neutron producing targets such as C and Be have also been evaluated with  $\text{He}^3$  and d beams.

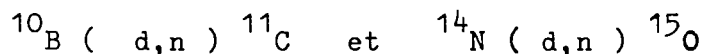
The cyclotron is adaptable to change, and the second version will utilize an external ion source with axial injection channel to produce high currents of 15 MeV negative hydrogen ions for injection into a tandem Van de Graaff accelerator. A variable energy version is also available with a three-to-one and possibly four-to-one energy variation capability.

## DISCUSSION

Mr. ENGELMANN

Je suis d'accord avec le Dr. FLEISCHER. Les deutons sont effectivement très intéressant pour déterminer de très faibles quantités de bore et azote.

Les réactions utilisables respectivement :



ont des seuils très bas. De plus les premières réactions nucléaires d'interférences ne deviennent sensibles qu'au delà de 10 MeV pour le dosage du bore. Quant à l'azote nous ne sommes pas arrivés dans nos expériences à mettre en évidence la réaction  $^{16}\text{O}(d, \gamma) ^{15}\text{O}$  pouvant interférer, pour des énergies de deutons inférieurs à 20 MeV. Ce résultat est également confirmé par le Dr. TOUSSET. Les expériences aux deutons ont d'ailleurs été faites dans son laboratoire.

Mr. TOUSSET

Lorsque nous effectuons un changement du type de particules accélérées, en particulier le passage des deutons en alpha, nous constatons une contamination du faisceau d'alphas par les deutons qui dure plusieurs heures. Quelle est votre expérience en ce domaine et quelle durée est nécessaire pour le changement de sources ?

Mr. HARTWIG

Die Umstellungszeit am Karlsruher Zyklotron von d auf  $^4\text{He}^{++}$  beträgt etwa 30 Min.





## C O N C L U S I O N S

J. GOVAERTS

Université de Liège

Mesdames, Messieurs,

Nous voici à la fin de nos deux colloques : cibles tritiées et analyse par activation par particules chargées.

C'est l'habitude, dans pareilles circonstances, de faire le point et d'essayer de tirer quelques conclusions. C'est là une tâche pas toujours facile et parfois assez ingrate, d'autant plus qu'en même temps il faudrait parler aussi des perspectives d'avenir.

Nous savons tous que le problème de la cible est né en même temps que les accélérateurs de particules. Mais c'est un aspect particulier de cette question qui a été traité ici. Un des buts poursuivis est l'amélioration des performances des accélérateurs en perfectionnant les cibles, tant du point de vue rendement que du point de vue durée de vie. Depuis quelques années plusieurs laboratoires de renommée mondiale ont entrepris des recherches dans ce sens et ce thème avait déjà fait l'objet de nos deux colloques antérieurs, en 1964 et 1965.

Qu'avons-nous appris de neuf cette fois-ci ? Il est certain que des progrès importants ont été réalisés, comme en témoignent les très intéressantes communications, souvent longuement commentées et discutées. Plusieurs possibilités sont actuellement exploitées mais il est encore trop tôt pour faire un choix définitif.

Certes on avance, mais malheureusement pas très vite. C'est peut-être la raison pour laquelle d'aucuns se laissent parfois aller à ce que l'on pourrait appeler un certain sentimentalisme, ce qui, à mon avis, n'est pas la bonne solution. Il faut autant que possible éviter ces extrapolations. Tout d'abord, on doit présenter correctement les résultats expérimentaux, puis en tirer les conclusions et non pas se baser sur des résultats que l'on pourrait peut-être un jour obtenir. J'ai vu avec plaisir d'ailleurs qu'à plusieurs reprises, au cours de nos discussions, beaucoup se sont efforcés de suivre cette ligne de conduite.

Il est important aussi que chacun précise bien sa propre façon d'agir et ceci dans un langage correct, faute de quoi, comme cela s'est présenté d'ailleurs quelques fois, on risque de s'engager dans des conversations embrouillées. A ce propos, une introduction faite par un spécialiste serait peut être très appréciée lors d'une prochaine session.

Nous avons pu constater que les buts poursuivis sont parfois très différents. La spectrométrie des neutrons est accessoire pour certains, primordiale pour d'autres, et il n'y a pas que cela. Ceci me conduit à une autre suggestion pour une éventuelle réunion future, à savoir, qu'il est indispensable de bien préciser, au départ, le ou les objectifs à discuter.

Quoi qu'il en soit, au cours des deux journées consacrées aux cibles, nous avons pu prendre connaissance d'un grand nombre de résultats récents et très intéressants. Des progrès appréciables ont été réalisés: je pense aux cibles tournantes, aux cibles plastiques et pourquoi pas, à d'autres voies nouvelles. Je crois que nous pouvons envisager l'avenir avec optimisme.

En ce qui concerne les deux dernières journées consacrées à l'analyse par activation à l'aide de particules chargées, il n'est pas exagéré de dire que les exposés et les discussions se sont déroulés à l'entière satisfaction de tous. Il a été possible de consacrer beaucoup de temps aux échanges de vues qui ont été parfois très animés mais toujours très instructifs. Je voudrais répéter ici les paroles d'un des Présidents qui m'ont précédé: "Nous sommes heureux et comblés".

Au sujet de l'analyse par activation à l'aide de particules chargées, on pourrait peut-être résumer la situation en disant tout d'abord que l'on assiste à une évolution particulièrement rapide dans ce domaine. De plus, nous disposons là d'une des méthodes les plus intéressantes pour doser des traces ultimes d'éléments légers dans les métaux et autres matériaux de très haute pureté. Par des décapages appropriés, on arrive à éliminer les impuretés superficielles. Dans ces conditions, il est possible de déceler des teneurs très faibles, inférieures au ppm, et ceci pour des impuretés difficiles à doser telles que C, N et O. Il y a bien les interférences d'origine nucléaire mais un choix judicieu

parmi les particules incidentes permettra certainement d'éviter ces erreurs. Dans un avenir très prochain, on peut entrevoir des détections atteignant  $10^{-3}$ , voir même  $10^{-4}$  ppm.

Mon collègue, Monsieur Winand vous prie de bien vouloir l'excuser de ne pas assister à cette séance; en qualité de Doyen de la Faculté des Sciences, il a été appelé ailleurs par ses charges. Il le regrette très vivement mais il se joint à moi pour remercier tous ceux qui, pendant ces quatre journées, ont pris la parole et spécialement ceux qui ont contribué à animer les différentes séances.

Nous remercions encore tous ceux qui ont travaillé pour que ce colloque ait le succès qu'il mérite. Nous rendons hommage au Dr. Ebert du Groupe Radioisotope de la Direction Générale, Recherches et Enseignement à qui Monsieur Godar a passé le relais. Du côté universitaire, nous voudrions remercier Monsieur le Recteur et Monsieur le Vice-Président pour l'aide qu'ils nous ont apportée. Nous tenons également à remercier le Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique du C.N.R.S. français pour sa précieuse collaboration. Au nom de tous, je demande au Prof. Albert d'être notre interprète auprès de cet organisme. Avant de terminer, je souhaite encore remercier la Société Philips qui a eu l'amabilité d'inviter les participants à une très intéressante visite à Eindhoven.



TEILNEHMERLISTE  
LISTE DES PARTICIPANTS  
LIST OF PARTICIPANTS

Ph. ALBERT	Centre d'Etudes de Chimie Métallurgiques C.N.R.S. 15, rue G. Urbain <u>94 - VITRY</u> / France
E.E. BARRATT	Royal Military College of Science <u>SHRIVENHAM, Nr. Swindon</u> Wiltshire - England
M. BOIVIN	Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris 11, rue Pierre Curie <u>PARIS (V°)</u> / France
Ch. BONDY	Atome Industriel B.P. 269 <u>38 - GRENOBLE</u> / France
M. BORMANN	Physikalisches Staatsinstitut I. Inst. für Experimentalphysik <u>2 HAMBURG 36</u> Jungiusstrasse 9                      Allemagne
G. BREYNAT	Centre d'Etudes Nucleaires de Grenoble Section des Accélérateurs Boîte Postale n° 269 <u>38 - GRENOBLE</u> / France
J. BROERSE	Radiobiological Institute TNO 151 Lange Kleiweg <u>RIJSWIJK (ZH)</u> / Hollande
F. BRÜNINGHAUS	Brown, Boveri & Cie. A.G. Abt. PA <u>68 - Mannheim - Käfertal</u> Postfach 351                      Allemagne
D. BRUNE	AB Atomenergi <u>STUDSVIK / NYKÖPING</u> Suède
E. BRUNINX	Radiochemistry Group Philips Research Laboratories <u>EINDHOVEN</u> / Hollande
P. BUSSIÈRE	Institut de Recherches sur la Catalyse du C.N.R.S. 39, Bld. du 11 Nov. 1918 <u>69 VILLEURBANNE</u> / France

## II

Y.S. CLUZEAU	SODERN 23, rue du Retrait <u>PARIS 20è</u>	France
R.F. COLEMAN	U.K.A.E.A. - A.W.R.E. <u>ALDERMASTON</u> Berks.	Angleterre
F. CORDERO	Junta de Energia Nuclear Avda. Complutense 22 <u>MADRID - 3</u>	Espagne
M. COUSIGNE	C.E.A. B.P. 511 <u>PARIS 15è</u>	France
J.E. CROMBEEN	Natuurkundig Laboratorium N.V. PHILIPS <u>EINDHOVEN</u>	Hollande
M. CUYPERS	Laboratoire D'Utilisation Des Radioéléments Université de Liège 9, Place du XX Août <u>LIEGE</u>	Belgique
S. D'ANGELO	C.A.M.E.N. <u>PISA</u>	Italie
S. DEBARROS	Centro Brasileiro de Pq Fisicas Wenceslan Bras 71 Fundos <u>RIO DE JANEIRO</u>	Brésil
J.J.M. DE GOEIJ	Reactor Instituut Berlageweg 15 <u>DELFT</u>	Hollande
H. DILLEMANN	SAMES 21, rue Jean Macé <u>38 - GRENOBLE</u>	France
E. DONNEAUX	Physique Nucléaire Laboratoire Van de Graaff Université de Liège 1A Quai Roosevelt <u>LIEGE</u>	Belgique
P. DUMONT	Physique Nucléaire Laboratoire Van de Graaff Université de Liège 1A Quai Roosevelt <u>LIEGE</u>	Belgique

### III

L. DUPAIN	Physique et Chimie Nucléaires Université de Liège <u>LIEGE</u>	Belgique
H. G. EBERT	EURATOM 51, rue Belliard <u>BRUXELLES</u>	Belgique
Ch. ENGELMANN	CEA France - CEN Saclay B.P. n° 2 <u>91 GIF - sur - YVETTE</u>	France
H. FABIAN	Nukem G.m.b.H. <u>WOLFGANG b/HANAU</u>	Allemagne
A.A. FLEISCHER	The Cyclotron Corp. 950 Gilman St. <u>BERKELEY, Calif.</u>	U.S.A.
C. GENTY	C.E.A. 29-33, rue de la Fédération <u>PARIS 15°</u>	France
G. GERMAI	Laboratoire D'Utilisation Des Radioéléments Université de Liège 9, Place du XX Août <u>LIEGE</u>	Belgique
W.B. GILBOY	U.K.A.E.A. <u>ALDERMASTON</u> Berksh.	Angleterre
F. GIRARDI	C.C.R. EURATOM <u>ISPRA VA</u>	Italie
J. GOVAERTS	Université de Liège Laboratoire D'Utilisation Des Radioéléments 9, Place du XX Août <u>LIEGE</u>	Belgique
C.L. GRAHAM	Department of Physics University of Birmingham P.O. Box 363 <u>BIRMINGHAM 15</u>	Angleterre
M. GUILLAUME	Laboratoire D'Application Des Radioéléments Université de Liège 9, Place du XX Août <u>LIEGE</u>	Belgique

# IV

E. HARTWIG	AEG - Forschungsinstitut <u>6 FRANKFURT-NIEDERRAD</u> Goldsteinstr. 235	Allemagne
N. HAZEWINDUS	Philips Research Labs. Middenbeekloop <u>GELDROP</u>	Hollande
K. HEYDORN	Research Establishment Risö <u>ROSKILDE</u>	Danemark
M. HEYNDRICKX	EURATOM 51, rue Belliard <u>BRUXELLES</u>	Belgique
D.M. HOLM	University of California Los Alamos Scientific Laboratory P.O. Box 1663 <u>LOS ALAMOS</u> New Mexico	U.S.A.
Ph. JESSEN	Kaman Nuclear <u>COLORADO SPRINGS</u>	U.S.A.
P. KRAMER	Philips Research Labs. <u>EINDHOVEN</u>	Hollande
P. KUIN	Philips Research Laboratories Kastanjelaan <u>EINDHOVEN</u>	Hollande
C. LAPERCHE	Laboratoire D'Utilisation Des Radioéléments Université de Liège 9, Place du XX Août <u>LIEGE</u>	Belgique
J. LAVERLOCHERE	CEN - G B.P. 269 <u>38 - GRENOBLE</u>	France
G. LUCAS	PG/MN CEA-LIMEIL B.P. n° 27 <u>94 VILLENEUVE-St-GEORGES</u>	France
D.A. LUNDBERG	Elliott Electronics Tubes Ltd. Elstree Way <u>BOREHAMWOOD</u> Herts.	Angleterre
R.A.J. MACHIROUX	Université de Liège Chimie Analytique <u>LIEGE</u>	Belgique



P. MALMBORG	The Gustaf Werner Institute Univ. of Uppsala <u>UPPSALA</u>	Suède
F. MANERO	Junta de Energia Nuclear Ciudad Universitaria <u>MADRID - 3:</u>	Espagne
S. MARKOWITZ	University of California & Lawrence Radiation Laboratory <u>BERKELEY</u> / Calif.94720 U.S.A.	
K.W. MARLOW	Instituut voor Kernfysisch Onderzoek Ooster Ringdijk 18 <u>AMSTERDAM - 0</u>	Hollande
S. MAY	C.E.N. Saclay B.P. n° 2 <u>91 GIF-sur-YVETTE</u>	France
J.P. MEYER	Centre de Recherches Nucléaires Département de Chimie Nucléaires <u>67 STRASBOURG 3</u>	France
P. MEYERS	Instituut voor Kernfysisch Onderzoek Oosterringdijk 18 <u>AMSTERDAM</u>	Hollande
P. MIEDECKE	Staatl. Materialprüfungsamt NW. <u>DORTMUND</u> Marsbruchstr. 186	Allemagne
J. MORIN	C.E.A. 29-33, rue de la Fédération <u>PARIS 15°</u>	France
H. MUNZER	Universität München Sektion Physik <u>D-8 MÜNCHEN</u> Amalienstr. 54/II	Allemagne
H. NEUERT	I. Institut für Experimentalphysik <u>HAMBURG 36</u> Jungiusstr. 9	Allemagne
P.W. NICHOLSON	Middlesex Hospital Medical School <u>LONDON W 1</u>	Angleterre
M. PEISACH	Southern Universities Nuclear Inst. P.O. Box 17 <u>FAURE C.P.</u>	South Africa

# VI

J.M. PETERS	Laboratoire D'Utilisation Des Radioéléments Université de Liège 9, Place du XX Août <u>LIEGE</u>	Belgique
T.B. PIERCE	Atomic Energy Research Establishm. Analytical Sciences Div. B 148 <u>HARWELL</u> Didcot, Berks.	Angleterre
L. QUAGLIA	Physique Nucléaire Laboratoire Van de Graaff Université de Liège 1A Quai Roosevelt <u>LIEGE</u>	Belgique
H. RAMTHUN	Physikalisch-Technische Bundesanstalt <u>33 BRAUNSCHWEIG</u> Bundesallee 100	Allemagne
J. REROLLE	C.S.F. Domaine de Corbeville B.P. n° 10 <u>91 ORSAY</u>	France
G. REVEL	C.E.C.M. - C.N.R.S. 15, rue Georges Urbain <u>94 VITRY</u> / Seine	France
E. RICCI	Oak Ridge National Laboratory P.O. Box X <u>OAK RIDGE</u> Tenn. 37831	U.S.A.
M. ROCHE	C.E.A. 29-33 rue de la Fédération <u>PARIS 15°</u>	France
J. SCHMITZ	Gesellschaft für Kernforschung mbH <u>KARLSRUHE</u>	Allemagne
K. SCHÜTZ	Wenzel Elektronik <u>8025 UNTERHACHING</u> Fasanenstr. 150	Allemagne
E. SCHUSTER	SIEMENS A.G. Forschungslaboratorium <u>852 ERLANGEN</u> Günther Scharowskystr. 2	Allemagne
R. SMEERS	Physique Nucléaire Laboratoire Van de Graaff Université de Liège 1A Quai Roosevelt <u>LIEGE</u>	Belgique

## VII

J.F.W. TERTOOLEN	N.V. Philips Centr. Fys. Chem. Lab. Gebouw B.L. <u>EINDHOVEN</u>	Hollande
J. TOUSSET	Institut de Physique Nucléaire 43, Bld. du 11 Novembre 1918 <u>69 - VILLEURBANNE</u>	France
M. VALENTIN	C.E.A. B.P. 511 <u>PARIS 15°</u>	France
P. VAN ERKELENS	EURATOM 51, rue Belliard <u>BRUXELLES</u>	Belgique
C.A. VAN KRANENBURG	Philips Cyclotron Group N.B. <u>EINDHOVEN</u>	Hollande
J.M. Van NIEUWLAND	Philips Research Lab. Middenbeekloop <u>GELDROP</u>	Hollande
G WEBER	Laboratoire D'Utilisation Des Radioéléments Université de Liège 9, Place du XX Août <u>LIEGE</u>	Belgique
J.C. WEGMAN	High Voltage Engineering (EUROPA) N.V. Amsterdamseweg 61 <u>AMERSFORT</u>	Hollande
D. WIERTS	Philips Cyclotron Group N.B. <u>EINDHOVEN</u>	Hollande
P.E. WILKNISS	U.S. Naval Research Laboratory <u>WASHINGTON D.C.</u>	U.S.A. 20390
L.J.F. WINAND	Physique Nucléaire Laboratoire Van de Graaff Université de Liège 1A Quai Roosevelt <u>LIEGE</u>	Belgique
H. WOHLKONIG	Reaktorinstitut der Techn.Hochschule <u>GRAZ 8010</u>	Autriche
K. WOHLLEBEN	Siemens A.G. Forschungslaboratorium <u>8520 ERLANGEN</u> Postfach 325	Allemagne

## INDEX OF AUTHORS

- ABDEYAZDAN, R., 161  
ALBERT, Ph., 3, 161, 261, 277  
BARANDON, J.N., 277, 371  
BRISCOE, W.L., 239  
CUYPERS, M., 371  
DEBRUN, J.L., 277  
de GOEIJ, J.J.M., 293  
DUMONT, P., 371  
ENGELMANN, Ch., 119, 319, 403  
FLEISCHER, A.A., 435  
FRITZ, B., 319  
GOSSET, J., 319  
GRAEFF, P., 319, 403  
HAHN, R.L., 15  
HENDRY, C.O., 435  
HOLM, D.M., 239  
HOUTMAN, J.P.W., 293  
JEROME, D.Y., 119  
KUIN, P., 31  
LACROIX, M.J., 351  
LAMB, J.F., 225  
LEE, D.M., 225  
LINNENBOOM, V.J., 147  
LOEUILLET, M., 319  
MARKOWITZ, S.S., 225  
MEYERS, P., 195  
OWLYA, A., 161  
PARKER, J.L., 239  
PARKER, S.H., 239  
PEISACH, M., 65  
PIERCE, T.B., 389  
QUAGLIA, L., 371  
RE, C., 403  
REVEL, G., 261  
RICCI, E., 15  
ROBAYE, G., 371  
SANDERS, W.M., 239  
SCHUSTER, E., 45, 103  
SMITH, C.G., 435  
TOM, J.L., 435  
TOUSSET, J., 351  
TRAN, M.D., 351  
WELLS, D.K., 435  
WILKNISS, R.E., 147  
WOHLLEBEN, K., 45, 103













